

# United States Patent [19]

Cavender et al.

[11] Patent Number: 4,882,107

[45] Date of Patent: Nov. 21, 1989

[54] MOLD RELEASE COATING PROCESS AND APPARATUS USING A SUPERCRITICAL FLUID

[75] Inventors: Keith D. Cavender; Edmond J. Derderian, both of Charleston; Eugene L. Jarrett, St. Albans; Kenneth A. Nielsen, Charleston, all of W. Va.

[73] Assignee: Union Carbide Chemicals and Plastics Company Inc., Danbury, Conn.

[21] Appl. No.: 276,162

[22] Filed: Nov. 23, 1988

[51] Int. Cl.<sup>4</sup> ..... B29C 67/22; B29C 33/58; B29C 39/36; B29C 45/40

[52] U.S. Cl. .... 264/51; 264/54; 264/523; 264/175; 264/299; 264/310; 264/319; 264/328.1; 264/328.2; 264/338; 264/DIG. 83; 425/90; 425/817 R; 425/817 C; 426/515

[58] Field of Search ..... 264/51, 338, DIG. 83, 264/523, 319, 299, 175, 310, 328.1, 328.2, 54; 425/90, 817 R, 817 C; 426/512, 515

[56] References Cited

## U.S. PATENT DOCUMENTS

3,556,411	1/1971	Nord et al.	239/581
3,647,147	3/1972	Cook	239/599
3,659,787	5/1972	Ito	239/15
3,754,710	8/1973	Chimura	239/597
3,907,202	9/1975	Binoche	239/15
4,055,300	10/1977	Binoche	239/15
4,097,000	6/1978	Derr	239/599

4,582,731	4/1986	Smith	427/421
4,681,714	7/1987	Lopes et al.	264/46.6
4,734,451	3/1988	Smith	524/493

## OTHER PUBLICATIONS

Long, George E. "Spraying Theory and Practice" in *Chemical Engineering*, Mar. 13, 1978, pp. 73-77.

*CRC Handbook of Chemistry & Physics*, 67th Edition, 1986-1987, Boca Raton, Fla., CRC Press, Inc., pp. R-62 to R-64.

Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Third Edition, vol. 6, New York, John Wiley & Sons, c 1979, A Wiley-Interscience Publication, pp. 386-426.

Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Third Edition, vol. 21, New York, John Wiley & Sons, c 1983, A Wiley-Interscience Publication, pp. 466-483.

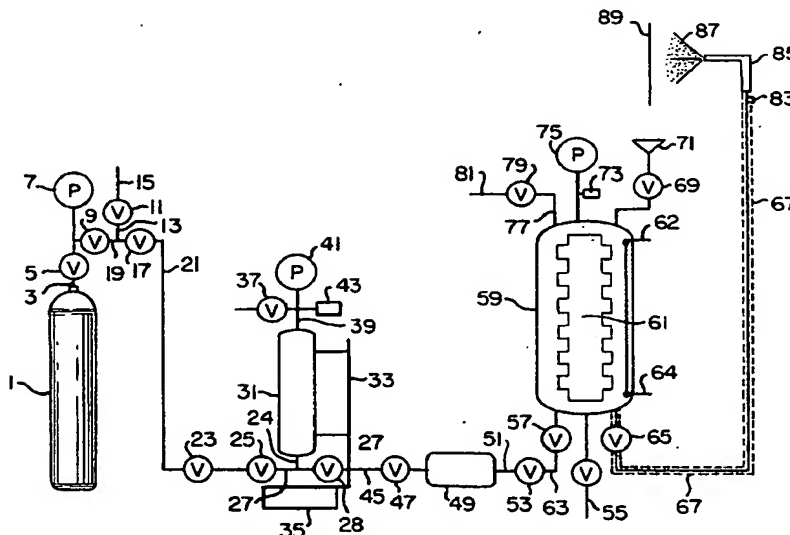
Primary Examiner—Philip Anderson

Attorney, Agent, or Firm—Paul W. Leuzzi

## [57] ABSTRACT

A process which comprises (i) the generation of release surfaces by application to predetermined areas of a solid surface of a solution, suspension or dispersion of a release agent and a supercritical fluid that vaporizes from the release agent, (ii) the deposition of a mass onto the release surface containing the release agent, and (iii) the separation of the mass or a product derived from the mass from such surface covered by the release agent. Novel apparatus for carrying out the process are described.

50 Claims, 3 Drawing Sheets



(19)日本国特許庁(JP)

(12)特 許 公 報 (B 2)

(11)特許出願公告番号

特公平6-88255

(24) (44)公告日 平成6年(1994)11月9日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

B 2 9 C 33/58

33/60

識別記号

庁内整理番号

8823-4F

8823-4F

F I

技術表示箇所

請求項の数4(全 23 頁)

(21)出願番号 特願平1-278747

(22)出願日 平成1年(1989)10月27日

(65)公開番号 特開平2-212107

(43)公開日 平成2年(1990)8月23日

(31)優先権主張番号 276, 162

(32)優先日 1988年11月23日

(33)優先権主張国 米国(US)

(71)出願人 999999999

ユニオン、カーバイド、ケミカルズ、ア  
ンド、プラスチック、カンパニー、イン  
コーポレイテッド

アメリカ合衆国、コネチカット州、06817、  
ダンバリー、オールド・リッジバリー・ロ  
ード 39番

(72)発明者 ケイス、ダグラス、カベンダー

アメリカ合衆国、ウエスト・バージニア  
州、25312、チャールストン、カナファ・  
ファーム・サークル、7013番

(74)代理人 弁理士 高木 六郎 (外1名)

審査官 鴨野 研一

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 離型方式

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (i) 離型剤と超臨界流体との溶液、懸濁液又は分散液を含有する離型剤処方物から得られる離型剤により固体表面領域を吹付け被覆することにより剥離表面を形成する工程；

(ii) 該剥離表面上に材料塊を析出させる工程；及び

(iii) 該材料塊又は該材料塊から誘導される生成物を剥離表面から分離する工程；

を包含して成る方法。

【請求項2】 a. 密閉系において流体混合物を形成する工程であって、ここに前記流体混合物は；

i. 成形面上に薄層又は被覆を形成することのできる少なくとも1種の離型剤、

ii. 少なくとも1種の超臨界流体、及び

iii. 随意的に、離型剤を溶解、懸濁又は分散させ得る活

2

性溶媒(類)の少量、

を包含する、前記工程；

b. 前記流体混合物を成形面上に吹き付けて該成形面上に離型剤の薄層を形成させる工程；

c. 上面に離型剤の薄層を有する成形面に成形組成物を導入し、型内の組成物を成形して成形生成物を形成する工程；及び

d. 成形生成物を型から分離する工程；

を包含して成る方法。

【請求項3】 型内で活性水素化合物とイソシアネート化合物との重合を行って型に一致する成形物品を形成する、型の調製方法であって、この場合、前記重合に先立って；

a. 密閉系において；

i. 成形面上に層を形成することのできる少なくとも1種

のワックス化合物、

ii. 少なくとも1種の超臨界流体、及び

iii. 随意的に、ワックス化合物を溶解、懸濁又は分散させることのできる活性溶媒(類)の少量、を包含する流体混合物を形成させ; 次いで

b. 前記流体混合物を成形面上に吹き付けて該成形面上にワックス層を形成する、

ことを包含して成る方法によって型を調製する前記方法。

【請求項4】 a. 超臨界流体を生成させるための密閉容器手段、

b. 離型剤の粘度を減少させるための手段、

c. 離型剤と超臨界流体とを合体させ、該超臨界流体を超臨界流体状態に維持するための手段、及び

d. 超臨界状態の該合体物を剥離表面に吹き付けるための手段、及び

e. 上面に離型剤を析出させる剥離表面、を包含して成る、離型剤を含有する超臨界流体混合物の析出のための装置。

【発明の詳細な説明】

【産業上の利用分野】

本発明はイ) 固体表面の予め定められた部分に離型剤とこの離型剤から蒸発する超臨界流体との溶液、懸濁液又は分散液を適用することにより非付着性の表面を作り出し、ロ) 上記離型剤の含まれた非付着性の表面の上に物質塊を沈着させ、そしてハ) 上記離型剤で被覆されたそのような表面から上記物質塊、又はこの物質塊より導かれる成品を分離することよりなる方法に関する。本発明はまたこの方法を実施するための新規な装置にも関する。

【従来の技術】

超臨界流体を表面塗装の形成のための輸送媒体として使用することは公知である。ドイツ特許出願第2853066号は固体又は液体の塗装剤物質を溶解する流体媒質として超臨界状態のガスの使用を記述している。特にこの出願は多孔質体の塗装を、この多孔質体の超臨界流体中への浸漬と圧力落差との組み合わせにより実現することによって保護剤で、又は反応性又は非反応性の装飾仕上げ塗料で被覆する方法を対象としている。最も重要な多孔質体は多孔質触媒である。しかしながらこの出願は多孔質体としての織物に特徴がある。

Smith氏に1986年4月15日に与えられた米国特許第4,582,731号及び1988年3月29日に与えられた米国特許第4,734,451号公報は超臨界流体溶媒と溶解した固体物質の溶質とを含む超臨界溶液を作り、そしてこの溶液をスプレーして「分子スプレー」を形成することを記述している。ここで「分子スプレー」とは「溶質の個別の分子(原子)又は極めて微細な小片」のスプレーとして定義される。このSmith氏の特許は薄膜及び微細粉末の製造を対象としている。それらの薄膜は表面被覆として用い

られる。

本発明の幾つかの関連出願は一般に、その塗装組成物の粘度を低下させるために超臨界流体を用いて塗装を形成することに関する。これら関連出願は超臨界流体を作り出すために炭酸ガス(CO<sub>2</sub>)を使用するものである。

1987年12月21日に出願されたHoy氏等の米国特許出願第133,068号は基材に塗装剤を液体スプレー塗装するための方法と装置とを記述しており、そしてこれは環境問題上望ましくない有機希釈剤の使用を最小限にするものである。この出願の方法は

1) 或る閉じた系の中で

イ) 基材の上に塗装を形成し得る少なくとも1種以上のポリマー化合物と

ロ) 上記イ)に添加したときにこのイ)とロ)との混合物の粘度をスプレー塗装に適した大きさにするのに十分な量の少なくとも1つの超臨界流体とからなる液体混合物を形成し、そして

2) 上記液体混合物を基材の上にスプレーしてこの上に液体塗装膜を形成させる

20 各過程を包含する。

上記出願はまた少なくとも1つ以上の活性有機溶剤ハ)をその最終混合物の基材への液体スプレー塗装に先立って上記イ)及びロ)と混合する液体スプレー塗装方法にも関する。好ましい超臨界流体は超臨界炭酸ガスである。この方法ではその液体スプレー混合物の各成分を混合して適当な基材の上にスプレーすることのできる装置を使用する。この装置は

1) 密着した連続塗装膜を形成することのできる少なくとも1種以上のポリマー化合物を供給する手段、

30 2) 少なくとも1つ以上の活性有機溶媒を供給する手段、

3) 超臨界二酸化炭素流体を供給する手段、

4) 上記1)ないし3)より供給された各成分の液状混合物を形成する手段及び

5) 基材の上に上記液状混合物をスプレーする手段を含む。

この装置はまた、上記各成分のいずれか及び/又は上記各成分の液状混合物を加熱する手段6)を備えていることもできる。米国特許出願第133688号は超臨界二酸化炭素流体のような種々の超臨界流体を高粘稠有機溶剤性の、及び/又は高粘稠非水性分散液型の種々の塗装組成物においてその組成物を液体スプレー技術に必要な塗装粘度まで塗装するための希釈剤として使用することを示している。上記出願は更に、その方法が一般に全ての有機溶剤ベースの塗装系に適用できることをも示している。

1988年7月14日に出願された共出願の米国特許出願第218,910号は超臨界二酸化炭素流体のような種々の超臨界流体が粘稠な種々の塗装組成物を液体スプレーとして適用できるように塗装粘度まで低下させるのに用いられる

ような液体塗装剤の適用方法及びその装置に関する。  
基材の上に種々の塗装を液体スプレー塗装方法で適用するための上記米国特許出願第218,910号の方法は特に、

1) 或る閉じた系の中で

イ) 基材の上に塗装を形成し得る少なくとも1種以上のポリマー化合物と

ロ) 上記イ) に添加したときにこのイ) とロ) との混合物の粘度をスプレー塗装に適した大きさにするのに十分な量の少なくとも1つの超臨界流体を含む溶媒成分とからなる液体混合物を形成し、そして

2) 上記液体混合物を圧力のもとに出口孔を通して基材の周囲へ流して液体スプレーを形成させることにより基材の上に上記液体混合物をスプレーしてこの上に液体塗装膜を形成させる

各過程を包含する。

1988年7月14日に出願された米国特許出願第218,895号は1) 超臨界二酸化炭素流体のような超臨界流体を塗装組成物の粘度低下稀釈材として使用し、2) この超臨界流体と塗装組成物との混合物を圧力のもとに出口孔を通して基材の周囲に流すことにより液体スプレーを形成し、そして3) この液体スプレーを基材よりも高い電圧で電氣的に荷電させる、種々の基材を液体スプレーにより塗装する方法及び装置に関する。特別にはこの基材に種々の塗装材を静電的に液体スプレー塗装する上記米国特許第218,805号の方法は、

1) 或る閉じた系の中で

イ) 基材の上に塗装を形成し得る少なくとも1種以上のポリマー化合物と

ロ) 上記イ) に添加したときにこのイ) とロ) との混合物の粘度をスプレー塗装に適した大きさにするのに十分な量の少なくとも1つの超臨界流体を含む溶媒成分とからなる液体混合物を形成し、

2) 上記液体混合物を圧力のもとに出口孔を通して基材の周囲へ流して液体スプレーを形成させることにより基材の上に上記液体混合物をスプレーしてこの上に液体塗装膜を形成させ、そして

3) 上記液体スプレーを基材よりも高い電圧と電流とで電氣的に荷電させる

各過程を包含する。

工業における多くの用途において種々の固体非付着性表面が用いられる。非付着性固体表面の機能はその表面上へ或る物質を沈着させ、そしてこの物質をその表面に固着させずにこのものをその表面から取り除くことを許容することである。非付着性固体表面を形成する一つの方法は、その表面上に離型剤を沈着させ、そしてこの表面上に載せられたいかなる物質にもこのような離型剤による悪影響が及ぼされないような態様で離型剤がその表面を型取りするようにすることである。種々の離型剤を固体表面上に適用することは多くの問題を生じ、それらのうちの或るものは未だよく解決されていない。例えば、

(3)

特公平6-88255

非付着性表面が高温の表面であるときは、この表面上に離型剤が存在することはその上に載せられる物質塊へ向って温度勾配が作り出される。もし離型剤が不均等に適用されたときはその表面に適用された離型剤の表面を横ぎって温度の不均等な部分が現われる。このことは離型剤を含む表面上に適用された物質が異なった熱作用を受けることを意味する。このような熱作用の差異が物の性質に影響を及ぼさないような場合は殆どない。

型取りすべき表面上への離型剤の供給と関連する一つの問題は、是非とも使用しなければならない多量の離型剤による沈着量の不均等性である。例えば、離型表面上への離型剤の通常のスプレー吹き付けは圧力のもとでガスによって離型剤溶液（一般に溶剤中に溶解されている）を駆出させることを包含する。このスプレーは離型剤の液滴よりなり、これらの液滴はそのスプレーされた表面上で凝集して相当な厚さの塗膜を形成する。もしも離型表面が鋳型であるときは離型剤をこの鋳型の中にスプレーして鋳型表面の上に沈着させる。鋳造されるべき物質はこの鋳型に供給されてその鋳型表面の型取りが熱及び圧力のもとで行なわれる。その実操業条件のもとで離型剤は鋳造材料が鋳型表面に接触しないように保つ障壁の役目をする。離型剤はこれを3つの経路、すなわち気体、液体又は固体の形で実現する。このものは揮発してその表面に対する気相障壁を作り出すか、又は固体状態より出発し、気化することなく液化して液体障壁を形成するか、又は液体状態より出発して気化することなくその粘性を失い、液体障壁を形成するか、或はまた更に、これは溶剤含有溶液から鋳型にスプレーされ、そして溶剤が鋳型の中で蒸発して固体のワックス状膜を析出させる。殆ど全ての場合に離型剤の粘度の低下が起ってこれが鋳型表面を横切るより均一な被覆の形成を許容する。しかしながらこのことは鋳型表面の上に離型剤が気体、液体又は固体の均一な層として存在することを意味するものではない。もし離型剤の量が鋳型のいずれかの部分において過剰であるときは鋳型表面は最終的に不均一に被覆される。鋳型に供給されてその中で加工される物質により鋳型表面から奪われる熱はそれに均一には与えられず、そしてこの熱的な偏差は作り出される鋳造物に悪影響を及ぼし得る。このような悪影響は典型的には鋳造物の表面に現われる。

不均等な形状の鋳型又は中空鋳型の場合にはそのスプレーされた離型剤が重力に基づく鋳型中のより低い表面部分へ向う流れによってより厚い層を形成するように集る傾向がある。その結果鋳型表面を横切ってその鋳造される材料に現われる温度の明らかな不均一性が存在することになる。このことはその鋳型表面のそのような部分に鋳型剤が存在しないということを意味するものではなくて、鋳型表面のそのような部分には離型剤の過剰量が存在すると言うことを指摘すべきである。

離型剤が離型表面上に均一に適用された層であつたとし

てもこの層は比較的厚くてその表面に接して供給される物質塊の中に浸透して行くほどである。

例えばフライパンの中で色々なものを焼く場合にフライパンの表面に植物油よりなる離型剤が用いられる。このような油はその焼き上げられる材料の混合物中に浸透してその焼き上げられた材料の表面が本質的にその植物油によって「フランスフライ状」に焼き上げられ、そしてその焼き上げられたものの表面はその内部と異なった性質を示す。実際に、もし条件が変わったときはその材料が正しく焼けているかどうかをただす程である。

プラスチック材料の或るものは結晶状及び無定形の種々の成分を含んでいる。内部に浸透する離型剤はそれら両方の層をその成形物の表面が内部と異なってしまうほどに侵食し得る。成形された多くのプラスチック製品が食品と接触するような用途に用いられている。重大な問題は得られた成形プラスチック部分の表面に付着している離型剤の存在であり、これはそのプラスチック製品の幾つかの使用の態様においてその成形品の有用性を損なう。例えば、そのようなプラスチック製品の表面上の極めて僅かな離型剤の薄層でさえもその製品から除く必要があり、さもなければこの製品と接触する食品に味覚や口ざわりの低下をもたらすであろう。

通常的にスプレーされた離型剤が離型表面上の均一に被覆された層である場合でさえ、この層は比較的厚く、従ってこの厚い層はその表面に引き続いて被覆を施すための表面の種々のマスキング部における離型剤の使用を妨げる。

塗装されていない表面を後に他の態様で使えるように表面の或る特定の位置にのみ被覆が限定されるような種々の工業的利用分野が多く存在する。例えば金属表面の種々の部分を先ず最初塗装し、そして他の部分は塗装することなく残しておいてこれを面間結合の実施のために用いることができるようにする場合がある。その例としては自動車や航空機の部品であってそれらが他の部品と接着的に接合されるような場合である。ソリッド型電子回路の場合には誘電性材料の表面の種々の部分を電子回路のプリントに先立って先ず最初マスクする。このような技術分野において存在する一つの問題は、工業的大量生産条件では塗装やマスキングを、その表面の後に塗装するために塗装されていない部分の割合が全表面の最小限部分を占めるような態様で適用することができないということである。塗装材料は流れたり移動する傾向を有し、従って塗装のない表面部分が非塗装のままに残留することを保証するためには次の塗装において機能表面となるために必要な面積よりもより大きな非塗装面を取り残しておかなければならない。これはその表面を浸漬塗装すべき場合にはより大きな問題となる。浸漬法によるときは非塗装表面を取り残しておくことは極めて困難である。もしさもなければ浸漬被覆されるべき表面上に幾つかの非塗装部分を形成し、そしてこの非塗装部分の

上に施された離型剤がその浸漬塗装されるべき表面部分に悪影響を与えないようにすることが望まれる。

塗装離型剤で塗装されるべき表面を最終的には非塗装のままに残しておかなければならない表面部分において予備処理し、次いで仕上げ塗装又はマスキングを上記塗装離型剤の含まれた表面部分を含む全表面に施し、そしてこの塗装又はマスキングを硬化又は乾燥させるようにそれらの処理工程を完結させることのできるのが望ましい。このような処理が終了したあとで塗装離型剤が被覆されてしまっている表面部分をブラッシングしてその塗装被覆又はマスクの未結合部分を除去することにより塗装離型剤の含まれた表面を残すことができる。

このようなマスキング方法の特徴はその表面の非塗装部分の大きさを最小限にできるということに存在する。これによってその表面上の非塗装部分及び結合されていない部分の存在量を最小にすることができる。

この技術は離型剤が塗装操作の間又はそれに先立って移動せず、そして基材から容易に除去できるときにのみ有効である。多くは通常の種々の方法によってその表面上に施こされるであろう過剰量の離型剤のために塗装工程の何等かの段階の間に離型剤の移動が起るであろう。これはその表面の非塗装部分を制御不可能な態様で増大させる。

またこの方法はその表面の非塗装部分の上の離型剤をその表面から容易に除去することができてその非塗装表面を次に用いるのが妨げられないようにすることを要求する。

〔発明が解決しようとする課題〕

多くの離型剤が通常の外気温度及び圧力の条件において高粘性であるとともに高沸点又は高融点の物質であるということはそれらを離型表面に適用するためにはその粘度をこの表面に適用するときには低下させる必要があることを意味する。これは離型剤が溶剤で稀釈しなければならないことを意味する。それらの溶剤が毒物的に安全であることを仮定してもその使用は環境問題をもたらす。それらが揮発したときにこれは大気中に放出されてスモッグの形成を促進すると信じられる。例えば炭化水素溶剤は離型剤用の溶媒としてこれまで広く使用されている。これらの溶剤がスモッグ形成を促進するために環境問題を生ずることについては充分な根拠があり、従って水性ベースの離型剤組成物がこのような有機溶剤の放出を防ぐために開発されている。しかしながらこれらの水性ベースの組成物の性能は炭化水素ベースのそれに比して極めて不満足であり、と言うのは

○それらは良好な離型性を提供するのに成功しておらず、

○それらは廃水問題を生じ、そして

○それらは処理される表面の温度にマイナスの影響を与える

からである。

〔課題を解決するための手段〕

他の物質がそれに接するような表面部分に離型剤を適用して次いで除去するための新しい系が見出された。この系は離型表面に離型剤を均一に適用することを可能にし、そしてこれは下記の一つ以上の利点をもたらす：

○有機溶剤の使用は排除することができるか又は最小限にすることができる。

○離型表面上の離型剤の濃度を実質的に低下させることができる。

○これまで液体離型剤が使用されていたような部分に固体の離型剤を使用することができ、と言うのはこの離型剤は離型表面上に微細粒子として均一に沈着させることができるからである。

○この離型剤はスプレー装置のスプレーヘッドとの間に僅かな間隙を残す極めて近接した位置から液体として適用することができ、そのスプレーは微細な粒子のミストとして存在し、その粒子はいずれもそのもとの液体のそれよりも相当に高い粘度を有している。

○この離型剤は、他の物質がこの離型剤の含まれた表面部分と離型剤の存在しない表面部分とを被覆するように、他の物質で被覆されるよりも小さな表面部分に適用することができる。

○この離型剤は標準のスプレー技術を用いて適用することができる。

本発明は i) 固体表面の予め定められた面積を離型剤とこの離型剤から揮発するような超臨界流体との溶液、懸濁液、又は分散液より得られる離型剤でスプレー被覆することにより非付着性表面を作り出し、ii) この離型剤を含む非付着性表面の上に物質塊を沈着させ、そして iii) この物質塊又はこの物質塊より導かれた成品を離型剤で被覆されたそのような表面から分離することよりなる方法に関する。

より特別には、本発明は i) 離型剤とこの離型剤から蒸発する超臨界流体との溶液、懸濁液又は分散液より得られる離型剤を出口孔を通して高压帯域からこの出口孔の外側の低压帯域へ吹出させて或る固体表面の上の予め定められた部分の上に沈着させられる離型剤粒子のスプレーを形成させるようにしてスプレー塗装することによって、好ましくはその所定部分を被覆する本質的に均一な塗膜として非付着性表面を作り出し、ii) この離型剤を含む非付着性表面に物質塊を沈着させ、そして iii) この物質塊又はこのものより導かれる成品を上記離型剤で被覆された表面から分離することよりなる方法に関する。

本発明は広い工業的利用分野を有し、そしてプラスチック製品、種々の合成樹脂及びエラストマーの成形、食品の焼き上げ及び種々の表面の被覆のような技術分野を包含するものであってこれらは全てプラスチック材料、樹脂材料、食品及び塗装がそれらの供給され又は適用される基材に付着するのを防ぐような非付着性表面を利用す

るものである。広義には、本発明は、硬化可能な物質がこのものの接合付着を望まないような表面の上に沈着するけれどもこのものの性質とその表面の性質とから、このものがその表面の上で硬化してその沈着物の全てをその表面からきれいに除去するのが困難である程度にその表面に付着するような全てのところで本発明は利用することができる。本発明はそのような付着を防止する方法を提供する。

本発明は或る予め定められた表面の上に離型剤のこの部分からの移動を全部除かないにしても最小限にするような態様で離型剤の薄層を均一に沈着させる方法を含む。本発明はまた離型剤がその次に適用された物質の中へ浸透して行くのを十分に最小限にし、好ましくは本質的に除くような薄い離型剤の層を予め定められた表面の上に沈着させる方法をも包含する。それによって離型剤と成形物又は焼き上げ製品との間の相互作用によりもたらされる表面硬化のない態様で成形物又は焼き上げ製品を得ることができ、それによってその製品又は成形品をそれらの全内部構造にわたりより均一になる。加えて、本発明の方法によれば離型剤は、それに接する表面部分にもしこれがラッカー、インク等のような溶剤含有液体によって被覆されたものであったとしても、その中へは殆ど、またもしあったとしても極めて僅かしか流れ込まないような限定された量の離型剤が基材表面の上にもたらされる。

そのような表面の上に与えられる離型剤の量が極めて僅かであるためにこの離型剤はその非付着性表面への後続の沈着やその処理に容易に適合化させることができる。実際に、離型剤の量をその非付着性表面の他の目的のための後続の処理に対して悪影響がなく、従ってこの表面をそのような他の目的に使用する前に離型剤の残留量をその非付着性表面から除去して清浄化する必要がないような場合がしばしば存在する。しかしながらいずれにしても本発明は、非付着性表面に所望の非付着性をもたらすためにはこの表面を次の処理のために殆ど準備する努力を必要としないほどに僅かな量の離型剤しかその非付着性表面の上に使用しない。そのために本発明は、その被覆されるべき対象物の上に非付着性表面を提供しようとする場合に種々の塗装目的とともに使用するのに特に望ましい。従ってその対象とする表面を浸漬法によってすら任意に被覆することができ、そして浸漬法によって作り出されたその比較的厚い塗膜は簡単にその表面をブラシがけすることによって非付着性表面から除去することができる。それ故、その表面の上にマスク材や間入材を与えてその対象物上の選ばれた表面の被覆されるのを防ぐことは必要でなくなり、また従って複雑な工程段階を避けることができる。

本発明の好ましい利用の対象は熱硬化性樹脂及び熱可塑性樹脂を鋳造成形して成形品を作る分野であり、その際、熱硬化性樹脂や熱可塑性樹脂の鋳造される型の内面

に、離型剤とこの離型剤から蒸発する超臨界流体との溶液、懸濁液又は分散液より得られる離型剤をスプレーし、そして熱硬化性樹脂や熱可塑性樹脂を上記型内面と接するように供給してその中で成形し、それによりその型と同じ形の成形品を形成させ、次いでその得られた成形品を、もし完全ではないにしても本質的に離型剤の含まれていない状態で型から取り出す。

このような熱硬化性樹脂の例は例えば架橋可能なアクリル樹脂、フェノールホルムアルデヒド樹脂、アルキド樹脂、メラミンホルムアルデヒド樹脂、不飽和ポリエステル類、エポキシド類等である。熱可塑性樹脂の例はポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリ

アクリレート、PVC、ポリカーボネート、ポリスルホン、イオノマー類及び強化プラスチック類を含む。また本発明は更に、有機溶剤の使用を最小限にするか又は完全に無くしてしまうような、離型剤組成物を型表面に適用する方法及び装置をも包含する。この方法は

1) 或る閉じた系の中で

i) 型表面の上に薄い塗装層を形成し得る少なくとも1種以上の離型剤と、

ii) 少なくとも一つの超臨界流体と、及び

iii) 場合により、少量を含めて副次的量のような低下量の、上記離型剤を溶解し、懸濁させ、又は分散させることのできる活性溶媒と

からなる液体混合物を形成し、

2) 上記液体混合物を型表面の上にスプレーしてこの上に離型剤の薄膜を形成させ、

3) 上記離型剤の含まれた薄膜が上に載っている上記型表面に成形材組成物を導入してこの組成物を成形し、そして

4) その成形された組成物を型から取り出す各過程を包含する。

本発明は型込め成形に適用する場合に、多くの成形方法、例えば反応射出成形(RIM)、射出成形、圧縮成形、パルクモールドイング、トランスファ成形、キャストモールドイング、スピンキャストモールドイング、キャストイング、真空成形、ブロー成形、カレンダー成形、積層成形、発泡成形、回転成形等において特別な有用性を有する。

本発明は殆どの場合に離型剤がその目的にとって一般的でないような物質である必要はない。本発明の方法では標準的な離型剤を使用することができ、そしてその離型剤を超臨界流体で希釈すると言う態様によってこのような標準的離型剤を本発明の実施において使用することが可能になる。従って離型剤はこれを適用すべき物質にとって必要な離型特性を有する液状又はワックス状の物質であることができる。本発明の好ましい具体例の一つにおいてこの方法は

1) 或る閉じた系の中で

i) 型表面の上に薄い塗装層を形成し得る少なくとも1

種以上のワックス状化合物と、

ii) 少なくとも一つの超臨界流体と、及び

iii) 場合により、少量を含めて副次的量のような低下量の、上記ワックス状化合物を溶解し、懸濁させ、又は分散させることのできる活性溶媒と

からなる液体混合物を形成し、

2) 上記液体混合物を型表面の上にスプレーしてこの上に薄いワックスの層を形成させ、

3) 上記離型剤の薄いワックスの層の含まれた上記型表面に成形材組成物を導入してこの組成物を成形し、そして

4) その成形された組成物を型から取り出す各過程を包含する。

本発明は例えばポリウレタンをその場で形成させ、或は開放型や密閉型の中でポリウレタン発泡物を形成させることを包含するポリウレタン樹脂やポリウレタン発泡物のようなポリウレタン類の成形に特別な用途がある。本発明に従うポリウレタン又はポリウレタン発泡物の成形と従来技術のそれとの間の差異は、本発明においては固体の型表面の予め定められた部分に離型剤とこの離型剤から蒸発する超臨界流体との溶液、懸濁液又は分散液から得られる離型剤をスプレー塗装することによってその型を前処理するという点である。

本発明は活性水素基含有化合物とイソシアネート化合物との重合が行なわれてその鑄造型を型取った成形品がその中で形成されるような型の準備処理方法及びその装置を包含し、その際この型は上記重合に先立って

1) 或る閉じた系の中で

i) 型表面の上に薄い塗装層を形成し得る少なくとも1種以上のワックス状化合物と、

ii) 少なくとも一つの超臨界流体と、及び

iii) 場合により、低下量の、上記ワックス状化合物を溶解し、懸濁させ、又は分散させることのできる活性溶媒と

からなる液体混合物を形成し、

2) 上記液体混合物を型表面の上にスプレーしてこの上にワックスの層を形成させ、

3) 上記スプレーされた型表面に接して活性水素基含有化合物とイソシアネート化合物との重合を行なわせて上記表面の上で成形品を形成させ、そして

4) その成形品を上記スプレーされた型表面との接触から引き離す

各過程よりなる方法によって処理される。

本発明はまた更に、液状スプレー混合物の各成分を混合し且つこれを適当な表面の上にスプレーする装置をも対象とする。

すなわち本発明は離型剤の含まれた超臨界流体の混合物を沈着させるための装置を包含し、これは

a) 超臨界流体を形成させるための密閉容器手段、

b) 離型剤の粘度を低下させる手段、



c) 離型剤と超臨界流体とを結合させ且つその超臨界流体を超臨界流体状態に保つ手段、

d) 上記結合物を超臨界状態において離型表面にスプレーする手段及び

e) 離型剤を沈着させる上記離型表面を含む。

本発明は或る表面の上に離型剤をスプレー適用する場合に超臨界流体を使用すること及び離型剤の含まれる表面に離型可能な材料を適用し、引き続いてこの離型可能な材料をその表面との接触から引き離すことよりなる方法に関する。

先ず最初に、離型剤のための溶剤としての超臨界流体の説明に際して、これは離型剤を超臨界流体によって溶解することを包含するということを認識すべきである。本発明は離型剤を超臨界流体による溶解に限定されるものではなく、本発明は離型剤の超臨界流体による分散体及び懸濁液をも包含する。従って超臨界流体のただ一つの機能として総体的溶解性の傾向が存在する場合に、この溶解性の語はその離型剤が超臨界流体によってより希釈された流動可能な状態となることを意味し、従って溶解性とは離型剤が超臨界流体によって溶解され、懸濁され、又は分散されてその組み合わせられた流動性が離型剤の輸送のためのより低い粘度及びより流動状の組成によって特徴づけられることを意味する。

超臨界流体の現象には充分な記述があり、例えばフロリダのBoca RatonのCRC Press Inc.社から刊行された“CRC Handbook of Chemistry and Physics”第67版(1986-1987)、F-62~F-64頁を参照されたい。臨界点以上の高圧において生じた超臨界流体又は「濃密ガス」は液体の密度に近似する密度となり、そして流体の諸性質の幾つかを示す。これらの諸性質は流体の組成、温度及び圧力に依存する。

超臨界流体の圧縮性は臨界温度の直上において極めて大きく、ここでは圧力の僅かな変化が超臨界流体の密度の大きな変化をもたらす。より高い圧力における超臨界流体の「液体類似」の挙動は液体と比べて高い拡散定数及び拡張された有効温度範囲をもたらす、それとともに臨界未満の化合物に比して非常に高められた可溶化能を与える。高分子量の種々の化合物は比較的低い温度において超臨界流体中に溶解させることができる。超臨界流体に関連する興味ある現象の一つは高分子量溶質の溶解度についてスレスホールド圧力が現われることである。圧力が上昇するにつれてその溶質の溶解度はしばしばほんの僅かな圧力の上昇とともに何オーダーも大きく上昇する。

近超臨界液体も超臨界流体のそれと類似した溶解度特性及びその他の該当する諸性質を示す。溶質はこれがより低い温度において固体であったとしても超臨界温度において液体となる。加えて、流体「改質材」がしばしば比較的低い濃度においてされ超臨界流体の諸性質を大きく

変化させる場合があり、そして若干の溶質については溶解度を大きく上昇させる。このような変形態様は本発明の明細書において超臨界流体の概念に含まれるものとする。従って本文において用いる「超臨界流体」はある化合物の臨界温度圧力以上、臨界温度圧力又はそれよりも僅かに低い温度圧力における状態を表わすものとする。超臨界流体として使用することができることの知られている化合物の例を第1表にあげる。

第 1 表

化合物	沸点 ℃	臨界点 ℃	臨界圧力 atm	臨界密度 g/cm <sup>3</sup>
CO <sub>2</sub>	-78.5	31.3	72.9	0.448
NH <sub>3</sub>	-33.35	132.4	112.5	0.235
H <sub>2</sub> O	100.00	374.15	218.3	0.315
N <sub>2</sub> O	-88.56	36.5	71.7	0.45
キセノン	-108.2	16.6	57.6	0.118
クリプトン	-153.2	-53.8	54.3	0.091
メタン	-164.00	-82.1	45.8	0.2
エタン	-88.63	32.28	48.1	0.203
エチレン	-103.7	9.21	49.7	0.218
プロパン	-42.1	96.67	41.9	0.217
ペンタン	36.1	196.6	33.3	0.232
メタノール	64.7	240.5	78.9	0.272
エタノール	78.5	243.0	63.0	0.276
イソプロパノール	82.5	235.3	47.0	0.273
イソブタノール	108.0	275.0	42.4	0.272
CTFM <sup>1)</sup>	-31.2	28.0	38.7	0.579
MF <sup>2)</sup>	-78.4	44.6	58.0	0.3
CHOL <sup>3)</sup>	155.65	356.0	38.0	0.273

註 1): クロトリフルオロメタン

2) : モノフルオロメタン

3): シクロヘキサノール

二酸化炭素はこれが安価であり、毒性が低く、そして臨界温度が低いことから本発明を実現する場合に好ましく用いられる。同様な理由から亜酸化窒素( $\text{N}_2\text{O}$ )は本発明を実施する際の望ましい超臨界流体の一つである。しかしながら上述した種々の超臨界流体及びそれらの混合物のいずれかの使用は本発明の範囲内にあると認めるべきである。

超臨界二酸化炭素の溶解性は低級脂肪族炭化水素のそれと類似しており、従って超臨界二酸化炭素を通常の離型剤組成物の炭化水素溶剤の代替物として考えることができる。種々の炭化水素溶剤を超臨界二酸化炭素で置き換えることの環境問題的な利益に加えて、二酸化炭素が不燃性であって毒性がないために安全性の利点も存在する。

本発明の目的はこのような化合物を離型表面への離型剤



の適用のために離型剤と組合わせて使用することである。本発明の実施において超臨界流体として上述した種々の化合物を使用することはその離型剤がワックス状物質であるか、液状物質であるか、或はまた活性溶剤が存在しているかどうか、等のような種々の考慮に依存する。

種々の離型剤は多くの形態及び組成物の形で存在する。殆どの離型剤はワックス、ワックス状又はグリース状である。例えばショートニング油のような水添植物油やレシチンその他の食品用離型剤は実際の食品製造温度において固体のワックス状又はグリース状の物質である。加えて、離型剤として使用することのできる種々の液体が存在する。離型剤の種々の機能を考えるならば離型剤は離型表面の上で最小限の流動特性を有する物質であるのが望ましい。離型剤は離型表面の上でこの離型剤が離型表面から引き離されるべき物質の均一な適用を阻害するような流動性を示さないことが望ましい。従って適用に際しては離型剤はその適用点からいかなる実質的な移動も起すことなく離型剤の沈着した表面に実質的に固定して留まるべきである。

本発明の重要な利点は剥離表面上に離型剤の薄い均一な層が与えられることである。通常にはこの層は剥離表面上への離型剤の通常の吹付けによって生ずるものよりかなり薄い。剥離表面上の離型剤の層は剥離表面上の連続皮膜であることができるけれど、そのような皮膜である必要はない。しかしながら剥離表面が加熱された場合には連続皮膜が形成される、より大きな可能性が存在する。もしも離型剤が剥離表面上に析出した場合に流れ

(flow) を有するならば剥離表面上の吹き付けられた粒子は集合 (coalescence) する傾向がある。このような集合は典型的には粒子の融合 (fusion) をもたらし、それにより上記のような融合粒子の連続皮膜が形成される。このような融合によってさえも、融合を行うに当って粒子が微粒状態の本質を失うことが必定ではない。すなわち皮膜に粒子形状を与えることによって粒子の本質を維持する、上記粒子の連続皮膜が形成されることができる。このような場合においては皮膜の位相幾何学は、各粒子の独自性を反映して不規則である。しかしながら吹き付けられた離型剤粒子が剥離表面上において集合しないならば離型剤の層は剥離表面上の不連続の粒子の薄い塊であることができる。本発明は、粒子の実質的部分が非集合の断続様式の状態にある離型剤の不連続粒子の層の使用を適応させるものである。このような場合、たとえ剥離表面の部分が離型剤上に析出された材料に明らかに露出されるとしても、離型剤粒子の小さな粒度及び剥離表面上の粒子の層の密度により該表面が材料と接触することから保護される。良好な剥離性を保証するのはこの粒度と層の密度との組合せである。剥離表面上に析出する離型剤の粒度は厳密に臨界的ではない。これらの粒子は液体又は固体であることができる。もしも粒子

が極めて小さかったならば、剥離表面上の離型剤被覆の所望の密度を達成するためには、より長時間にわたって剥離表面を吹き付ける必要があることを示す場合がある。もしも粒子が非常に大きかったならば剥離表面上の離型剤の流れを遂行して、剥離の所望水準を達成するための所望の適用範囲をもたらし程の集合を生じさせることが望ましいことを示す場合がある。剥離表面へのスプレーに供給される離型剤粒子は一般的に直径少なくとも1ミクロン ( $\mu$ )、好ましくは約2ないし約100 $\mu$ 、最も好ましくは約5ないし約50 $\mu$ である。離型剤被覆の厚さは大きく変動することができ、したがって離型剤の膜の厚さは本発明の実施において厳密に臨界的に制限されない。少なくとも1 $\mu$ の厚さであるけれど100 $\mu$ よりは厚くない被覆を剥離表面に施すことを欲するのが最も通常である。特別の場合、被覆の厚さは4ミルのように大きく、そして通常の厚さはそれよりも有意に小さい。成型目的のために使用される剥離剤はワックス、ワックス類似物もしくはグリースであるか、又は石油源から誘導され、もしくはシリコン (すなわちポリジメチルシロキサン) を含有する、もしくはステアリン酸のような長鎖飽和脂肪酸塩の2種又はそれ以上の組合せを構成する液体である。離型剤の選択は成形される組成物か、さもなければ剥離表面に施こされる組成物に拘束される。離型剤はそれに施される材料に溶解するように該材料と相溶性でないことが望ましい。

離型剤として提供される広範囲の化学薬品が市販されている。それらは下記の組成物とは異なる：

エチレンビスステアラミド、水溶性硫酸化油、スルホスクシン酸ナトリウムのジオクチルエステル、非極性溶媒及び石油、モノアルキル第一級アミン、直鎖脂肪族炭化水素、ポリオレフィン、水素化ひまし油、メチルヒドロキシステアレート、エステル混合物、石油をベースとする脂肪酸、エステル配合物、脂肪酸誘導体と界面活性化合物との配合物、ジメチルシリコン流体、シリコンマイカグリコールエマルジョン、1回、2回及び3回プレスされ、かつ食品級のステアリン酸、1回及び2回プレスされ、蒸留されたオレイン酸、ホスフェート化モノグリセリド及びジグリセリド、改質脂肪酸アミド、ジメチルシロキサンのエマルジョン、アミドワックス、オレイルパルミトアミド、ステアリアルエルカミド、カルシウムステアレート、亜鉛ステアレート、カリウム及びナトリウムのリシノレート、微結晶ワックス、N-(2-ヒドロキシエチル) 12-ヒドロキシステアラミド、ポリビニルポリピロリドン、分子量500を有する結晶性脂肪族飽和ポリエチレン、分子量700を有する結晶性脂肪族飽和高密度ポリエチレン、分子量1000を有する結晶性脂肪族飽和高密度ポリエチレン、分子量2000を有する結晶性脂肪族飽和高密度ポリエチレン、乳濁化し得る高密度ポリエチレン、脂肪アミド-アミン塩、脂肪アミド、合成ワックス、シリコンオキシアルキレン共重合体、メ

チルフェニルシリコーン、レシチンならびに非イオン、アニオン、カチオン及び両性のような界面活性剤など。離型ワックスとして本発明に使用するのに適当なワックス化合物は離型処方物の当業者に公知の任意のワックスである。一般的にワックスとは周囲温度において可塑性の固体であるけれど適度に高められた温度において低粘性の液体となる物質をいう。これらは昆虫ワックス及び動物ワックスならびに石油ワックス、ポリエチレンワックス、フィッシャー・トロプシュ (Fischer-Tropsch) ワックス、化学的に改質された炭化水素ワックス及び置換されたアミドワックスを包含する。

シリコーン離型剤は典型的には、少なくとも約2、好ましくは約2又は2以上のメチル又はメチル及びフェニル対ケイ素の比を有するポリジメチルシロキサン又はポリメチルフェニルシロキサンのようなシリコーン液体組成物をベースとする。それらは溶剤及びワックスのような炭化水素材料と配合することができる。

例示的には離型組成物のワックス成分のような離型剤は一般的に離型組成物の全重量を基準にして0.1ないし30重量%の範囲にわたる量において存在する。好ましくは該ワックス成分は同一基準において0.5ないし20重量%の範囲にわたる量において存在する。

上記に指摘したように離型剤は本発明の実施において過臨界 (超臨界) 流体溶媒以外の溶媒を使用することなく使用することができる。本発明の実施に適当な、過臨界流体以外の活性溶媒は過臨界流体との組合せにおいて離型剤系を溶解、分散又は懸濁することのできる任意の溶媒又は溶媒混合物を包含する。溶媒の選択が使用される離型剤に関係することは全く明らかである。殆んど離型剤は親油性であるので溶媒は典型的に炭化水素をベースとする物質である。

一般的に本発明に適当な溶媒は上述のような所望の溶解力特性を有すると共に離型剤の良好な被覆形成を保証するように蒸発速度の適当な平衡をも有しなければならない。溶媒又は溶媒混合物の選択に重要な構造的関係の評論がDileepらのIndustrial and Engineering Chemistry Product Research and Development 24 162, 1985年及びFrancis, A. W. のJournal of Physical Chemistry 58, 1099, 1954年によって与えられている。

流体吹付け混合物中に存在する任意の活性溶媒の不必要な揮発を減少又は最小化するためには、使用される活性溶媒の量は流体吹付け法による該混合物の塗布を可能とする粘度を有する離型剤と活性溶媒との混合物を生成するのに必要な量よりも少量であるべきである。換言すれば活性溶剤含有量は過臨界流体希釈剤の存在に起因する希釈効果が十分に利用されるように減少又は最小化されるべきである。

適当な活性溶媒としては：ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、ウンデカン、ドデカン、及びその他の高分子量脂肪族炭化水素のような脂肪族炭化水素

類；単独又は混合物のいずれかのベンゼン、トルエン、キシレン、及びその他の芳香族体のような芳香族炭化水素類；ハロゲン化したメタン、エタン、プロパン及びより高分子量の同族体ならびにハロゲン化したベンゼンなどのようなハロゲン化した脂肪族及び芳香族の炭化水素類；アルコール、ケトン、アルデヒド、エーテル、エステル、グリコールエーテル、グリコールエーテルエステル及びその他のような酸素化溶剤類；水；非イオン、アニオン、カチオン及び両性の各界面活性剤のような界面活性剤類を包含する。

一般的に活性溶媒 (過臨界流体以外のもの) の量は過臨界流体の存在に起因する有利な効果が最大化されるように最小化されるべきである。離型剤と共に使用される唯一の溶媒が過臨界流体であることが好ましい。しかしながら過臨界流体のみを使用して離型剤の所望の溶解力、分散性又は懸濁性を達成することはできない。このような場合においては離型剤処方物中に他の活性溶媒が供給される。総体的に、該他の溶媒は離型剤、溶媒、及びこの場合、希釈剤と呼ばれる過臨界流体の全重量を基準にして0ないし約70重量%の範囲にわたる量において存在すべきである。このような場合、該溶媒はより典型的には離型剤処方物の処方において、全離型組成物の重量を基準にして0.15重量%ないし60重量%の範囲、最も好ましくは同一基準において0.3重量%と30重量%との間において存在する。最も好ましくは溶媒は同一基準において約0.5ないし30重量%の範囲にわたる量において存在する。ワックス化合物と過臨界流体溶媒以外の活性溶媒との選択において、吹付け温度は液体吹付け混合物中の任意の成分の熱劣化が生ずる温度を超えることができないという事実を考慮に入れるべきである。それ故、これらの成分は吹付け条件下に劣化しない。

過臨界流体希釈剤は、それが流体スプレーとして施されることのできるような粘度を有する流体混合物を形成するような量において存在すべきである。

もしも過臨界二酸化炭素流体が過臨界流体希釈剤として使用されるならば、すなわち別の活性溶媒が存在するならば、好ましくはCO<sub>2</sub>は混合物中において離型剤及び他の活性溶媒と共に、吹付け可能な離型剤処方物を形成する成分の全重量を基準にして約10ないし約95重量%の範囲にわたる量において存在すべきである。最も好ましくはCO<sub>2</sub>は同一基準において約20ないし約95重量%の範囲にわたる量において存在する。

離型剤を、別の活性溶媒の不存在下に増大量の過臨界流体と混合した場合、該組成物は或る程度、二つの別個の相に分離することがある。この状態に先立つての過臨界二酸化炭素流体のような過臨界流体の添加は粘稠な離型剤組成物の粘度を、該組成物がエアレススプレーガンのスプレーオリフィスを通ることによるようにして容易に噴霧することのできる範囲に減少させる。噴霧後において大部分の二酸化炭素が蒸発して、もとの離型剤処方物

の組成物を実質的に残す。残留する離型剤と溶媒成分との流体混合物は基材に接触すると流れて基材上に薄い、均一な、しかも平滑な皮膜を生成する。もしも離型剤がワックスであり、別の活性溶媒を使用しなかったならば離型剤は剥離表面上に均一に析出した微粒として固化することができる。

本発明の実施においては、離型組成物の成分を特定の連続添加する必要はないことを理解すべきである。しかしながらワックス離型剤のような離型剤と、もし使用するならば過臨界流体以外の活性溶媒とを最初に混合することが屡々好ましい。

本発明の方法及び装置は、離型剤と過臨界流体とを含有する加圧された混合物を生じさせる手段、該加圧された混合物を剥離表面（この上に離型剤が析出される）に吹き付ける手段、剥離表面から剥離されるべき材料の導入のための手段、及び該材料を離型剤及び剥離表面との接触から剥離する工程を包含する。

この状況において、過臨界流体中に溶解、懸濁又は分散した離型剤の加圧された混合物は吹付け装置のノズルに輸送され、そこで離型剤を含有する流体は比較的狭いオリフィスを通して即時の圧力低下を生じさせる拡大された領域中に急速に噴出する。この急速な圧力の解放は過臨界流体を、より一層大きな密度の離型剤及び該離型剤を同伴する任意の活性溶媒よりも遥かに大きな膨張速度においてガス又は蒸気に即時に膨張させる傾向がある。離型剤及び任意の同伴溶媒は不連続の粒子に破碎され、過臨界流体であった気体又は蒸気状の成分は粒子から大気中に消失する。

本発明の実施において使用される吹付け圧力は離型剤処方物、使用される過臨界流体、及び液体混合物の粘度の関数である。最低吹付け圧力は過臨界流体の臨界圧力か、又はそれよりも僅かに低い圧力である。一般的に該圧力は約5000psi以下である。好ましくは吹付け圧力は過臨界流体の臨界圧力以上で、かつ約3000psi以下である。もし過臨界流体が過臨界二酸化炭素流体であるならば、好ましい吹付け圧力は約1070psiと約3000psiとの間である。最も好ましい吹付け圧力は約1200psiと約2500psiとの間である。

本発明の実施において使用される吹付け温度は離型剤処方物、使用される過臨界流体、及び液体混合物中の過臨界流体の濃度の関数である。最低吹付け温度は過臨界流体の臨界温度、又はそれよりも僅かに低い温度である。最高温度は、液体混合物が該温度にある時間中に、液体混合物の成分が有意に熱的に劣化しない最高の温度である。

もしも過臨界流体が過臨界二酸化炭素流体であるならば、スプレーノズルから脱出する過臨界流体は、固体二酸化炭素と、スプレーを取り巻く環境における高湿度に起因して存在する任意の周囲水蒸気とを凝縮させる点まで冷却することがあるので吹付け組成物は噴霧前に加熱

することが好ましい。最低吹付け温度は約31℃である。最高温度は液体混合物中の成分の熱安定性によって定められる。好ましい吹付け温度は35℃と90℃との間である。最も好ましい温度は45℃と75℃との間である。一般的に大量の過臨界二酸化炭素流体を有する液体混合物は、より大きな冷却効果を妨げるために、より高い吹付け温度を必要とする。

典型的にはスプレーは、それがオリフィスに接近すると同時に急速に冷却し、それで温度は周囲温度付近又はそれ以下に急速に降下する。もしもスプレーが周囲温度以下に冷却したならばスプレー中への周囲空気の同伴により、スプレーが基材に到達する以前に該スプレーは周囲温度又は周囲温度付近に加温される。この急速な冷却は有利である。なぜならばスプレー中において、慣用の加熱されたエアレススプレーにおいて喪失される溶媒の量に比較して、より少量の活性溶媒が蒸発するからである。それ故、より大きな割合の活性溶媒が離型剤処方物中に保持されて、剥離表面基材上の離型剤の平坦化

(leveling) を促進する。慣用の加熱されたエアレススプレーもまた溶剤の蒸発及び周囲空気の同伴の故に、剥離表面基材に到達する前に周囲温度に冷却する。

吹付け温度は液体混合物をそれがスプレーガンに入る前に加熱すること、スプレーガン自体を加熱すること、加熱された液体混合物をスプレーガンに、もしくはスプレーガンを通して循環させて吹付け温度を維持すること、又はこれらの方法の組合せにより得ることができる。熱損失を回避するため、及び所望の吹付け温度を維持するためには加熱された液体混合物をスプレーガンを通して循環させることが好ましい。細管、配管、ホース及びスプレーガンは熱損失を防ぐために絶縁又は熱トレース (heat trace) することが好ましい。

本発明の液体噴霧が行われる環境は厳密に臨界的ではない。しかしながら該環境中の圧力は液体噴霧混合物の過臨界流体成分を過臨界状態に維持するのに必要な圧力以下でなければならない。好ましくは本発明は大気圧又は大気圧付近の条件下に空気中において行う。少量の酸素含量を有する空気、又は窒素、二酸化炭素、ヘリウム、アルゴン、キセノンもしくはそれらの混合物のような不活性ガスのような他のガス環境を使用することもできる。酸素又は酸素に富む空気は望ましくない。なぜならば酸素はスプレー中の有機成分の燃焼性を高めるからである。

本発明方法は種々の剥離表面基材に対する液体吹付けの適用によって離型剤を施すために使用することができる。それ故、基材の選択は本発明の実施において臨界的ではない。適当な基材の例としては金属、木材、ガラス、プラスチック、紙、布、セラミック、れんが積み、石、セメント、アスファルト、ゴム及び複合材料を包含するけれど、それらに限定されない。基材は導体又は誘電体であることができる。

本発明を実施するに当って使用することのできる広範囲の種々のスプレー装置が存在する。慣用のエアレススプレー装置及び空気補助 (air-assisted) エアレススプレー装置から静電スプレー装置まで、実質的に任意のスプレーガンを使用することができる。吹付け装置の選択は本発明が使用される塗装の種類に関係する。

エアレススプレーはオリフィスを越えての高い圧力降下を使用し、離型剤処方物をオリフィスを通して高速で推進させる。該高速液体はオリフィスを出ると小滴に破碎され、空气中に分散して液体スプレーを形成する。噴霧後に十分な運動量が残留して小滴を基材に運ぶ。スプレーの先端は輪郭を定められて液体スプレーの形状が修正される。この形状は通常には丸形、長円円錐形又は平らな扇状である。噴霧を促進するためにスプレーノズルに乱流プロモーターを挿入することがある。吹付け圧力は典型的には700ないし5000psiの範囲にわたる。必要な圧力は流体の粘度と共に増加する。

空気補助エアレススプレーはエアスプレーの特徴とエアレススプレーの特徴とを結合したものである。該空気補助エアレススプレーは圧縮空気とオリフィスを越えての高い圧力降下の両方を使用して、典型的にはそれぞれのタイプの噴霧がそれ自体によって生ずるよりも温和な条件下に離型剤処方物を噴霧し、かつ液体スプレーを形成する。一般的に圧縮空気圧力及び空気流量はエアスプレーに対するよりも低い。一般的に液体圧力低下はエアレススプレーよりも低いけれどエアスプレーよりも高い。液体スプレー圧力は典型的には200psiから800psiまでの範囲にわたる。必要な圧力は流体の粘度と共に増加する。

本発明は液体スプレーの形成を補助するため及び/又はオリフィスから来る液体スプレーの形状を修正するために圧縮ガスを使用することができる。該補助ガスは典型的には5ないし80psiの圧力、好ましくは5ないし20psiの低圧の圧縮空気であるけれど減少された酸素含量を有する空気又は圧縮された窒素、二酸化炭素、ヘリウム、アルゴンもしくはキセノン又はそれらの混合物のような不活性ガスでもよい。圧縮された酸素又は酸素に富む空気は望ましくない。なぜならば酸素はスプレー中の有機成分の燃焼性を高めるからである。補助ガスは1個又はそれ以上の高速ガスジェットとして液体スプレー中に向けられ、好ましくは相互に平衡を保つために液体スプレーのそれぞれの側に対照的に配列される。該補助ガスジェットは噴霧先端及び/又はノズルに組み込まれたガスオリフィスから来るのが好ましい。また補助ガスは液体スプレー上に収斂する中空円錐高速ガスジェットを生じさせるために、噴霧先端又はノズルにおける、流体オリフィスを取り囲み、かつそれを中心とする同心環である開口から噴出することができる。しかしこれは補助ガスの、好ましくない大きな流れを生じさせる。該同心環はガス流速を減少させるために複数のセグメントに分割す

ることができ、かつスプレーを形成するために円形の代りに長円形であることができる。補助ガスの流速及び圧力はエアスプレーに使用されるそれらよりも低いことが好ましい。該補助ガスは液体スプレーにおける過臨界流体の冷却効果を妨げるために加熱することができる。

エアレススプレー及び空気補助エアレススプレーは加熱された液体離型剤処方物、又は加熱された空気、又は加熱された両方と共に使用することもできる。加熱は液体離型剤処方物の粘度を減少させ、霧状化を促進する。

離型剤と過臨界流体との流体混合物は、該流体混合物を加圧下にオリフィスを経て基材の周辺に通して流体スプレーを形成することにより基材上に吹き付けて該基材上に被覆を形成する。オリフィスはエアレススプレーガン上の噴霧ノズルの噴霧先端のような、壁面又はハウジングにおける穴又は開口であり、それを通して活性溶媒を伴った、又は伴わない離型剤と過臨界流体との流体混合物がスプレーガンの内側のような高圧領域から、スプレーガンの外側で基材の周辺の空気環境のような低圧領域中に流れる。オリフィスはタンク又はシリンダーのような高圧容器の壁面における穴又は開口でもよい、またオリフィスは混合物が通過して排出される管又は配管又は導管の開放末端であることができる。管、配管又は導管の開放末端は開放面積を減少させるために絞られ、又は部分的に封鎖されることができる。

ペンキ、ラッカー、エナメル及びワニスのような被覆処方物の、慣用の静電、エアレス及び空気補助エアレス吹付けに使用される噴霧オリフィス、噴霧先端、噴霧ノズル及びスプレーガンは過臨界流体と共に離型剤処方物を吹き付けるため、すなわち本発明の過臨界流体含有混合物を吹き付けるために適している。スプレーガン、ノズル及び先端はオリフィスと断続的にスプレーの向きを変えるバルブとの間に過剰な流れ容量 (flow volume) を有しないことが好ましい。スプレーガンは自動吹付け又は手動吹付けであることができる。スプレーガン、噴霧ノズル及び噴霧先端は使用する吹付け圧力に耐えるように構築されなければならない。

オリフィスの構成材料は、該材料が使用される高吹付け圧力に対して必要な機械的強度を有し、流体の流れからの摩耗に抵抗する十分な耐摩擦性を有し、かつ接触する化学薬品に対して不活性であれば、本発明の実施において臨界的ではない。炭化ホウ素、炭化チタン、セラミック、ステンレス鋼又は黄銅のような、エアレス噴霧先端の構成に使用される任意の材料が適当であり、一般的に炭化タングステンが好ましい。

本発明の実施に適当なオリフィスの寸法は直径約0.004インチないし約0.072インチの範囲にわたる。一般的にオリフィスは円形ではないので直径と称するのは円直径に相当する。適当な選択は所望量の離型剤を供給し、しかも離型剤に対して適当な霧状化を達成するオリフィス寸法によって定められる。一般的に低い粘度においては

小さなオリフィスが望ましく高い粘度においては大きなオリフィスが望ましい。小さなオリフィスは微細な噴霧を与えるけれど低出力である。大きなオリフィスは高出力であるけれどより貧弱な噴霧を与える。それ故直径約0.004インチないし約0.025インチの小さいオリフィスが好ましい。直径約0.007インチないし約0.015インチのオリフィス寸法が最も好ましい。

噴霧オリフィスを含む噴霧先端、及び該噴霧先端を含む噴霧ノズルの設計は本発明の実施に対して臨界的ではない。噴霧先端及び噴霧ノズルはオリフィスの付近に噴霧を妨げるものがある、又は妨げるであろう突出部を実質的に有しないものであるべきである。

スプレーの形状は本発明の実施に対して臨界的ではないけれど、該形状は本発明の若干の応用において重要である。スプレーは断面が円形又は長円形である円錐形状であることができ、あるいはスプレーは平らな扇状であることができる。しかしスプレーはこれらの形状に限定されない。断面が長円形である平らな扇形又は円錐形は離型剤の広範囲の析出を必要とする用途に対して好ましい。そのような場合には広角の扇形が最も好ましい。

オリフィスから剥離表面までの距離は本発明の実施に対して臨界的ではない。一般的に離型剤の広い析出が行われる基材は約4インチないし約24インチの距離において吹き付けられる。6インチないし18インチの距離が好ましく、8インチないし14インチ距離が最も好ましい。

液体混合物を加圧下にオリフィスに通す前に、液体混合物の乱れた、又はかきまぜられた流れを促進する装置及びフローデザイン (flow design) もまた本発明の実施において使用することができる。このような技術はプレオリフィス (pre-ori-fice)、ディフューザー (diffuser)、乱流板、レストリクター (restrictor)、フロースプリッター/コンバイナー (flow splitter/combine r)、フローインピンジャー (flow impinger)、スクリーン、じゃま板、羽根、ならびに静電噴霧、エアレス噴霧及び空気補助エアレス噴霧に使用される他の挿入物、装置及びフローネットワーク (flow network) を包含するけれどそれらに限定されない。

オリフィスに通すに先立って液体混合物を濾過することはオリフィスをふさぐことのある微粒を除去するために本発明の実施において望ましいことである。これは慣用の高圧ペイント濾過器を使用して行うことができる。オリフィスの詰まりを防止するためにフィルターをスプレーガン内に挿入することができ、かつ噴霧先端に先端スクリーン (tip screen) を挿入することができる。フィルターにおける流路の大きさはオリフィスの大きさよりも小さくすべきであり、好ましくは有意に小さくすべきである。

流体スプレーから基材上に析出される流体離型剤の割合を増加させるために、エアスプレー、エアレススプレー、及び空気補助エアレススプレーのようなオリフィス

スプレーと共に静電力が通常に使用される。これは通常にはトランスファー効率を増加するといわれる。これは基材に比して高電圧を使用してスプレーに負電荷を与えることによって行われる。基材は電氣的にこすられる。その結果、流体スプレー粒子と剥離表面との間に電氣的吸引力が生じ、これにより、さもなければ表面に到達できなかった粒子が剥離表面に析出する。電気の力によって粒子が基材の縁端及び裏側に析出した場合、この効果を通常にはラップアラウンド (wrap around) という。剥離表面は吹き付けられる前に電氣的に伝導性であるか、又は伝導性表面を与えられるべきである。

流体スプレーはスプレー形成操作の任意の段階において荷電することができる。流体スプレーは(1)スプレーガン内において、オリフィスを通過する以前に帯電壁又は内部電極との直接接触により；(2)流体がオリフィスから脱出する時、オリフィスの付近で、しかもスプレーに接近して配置された外部電極からの放電により；又は(3)オリフィスから離れて、スプレーが剥離表面に到達する以前に流体スプレーを帯電グリッド又は外部電極に、又はそれらの間を通すことにより、高い電圧及び電流をかけることによって荷電することができる。

流体スプレーをそれがオリフィスから脱出する際に荷電することは広く使用されている。通常には噴霧ノズルからスプレーを離れて延びている短い尖ったワイヤが電極として使用される。高電圧が電極にかけられた場合、電流が電極の先端から流体スプレーに流れ、該流体スプレーは荷電して来る。この方法はエアスプレー、エアレススプレー及び空気補助エアレススプレーガンに対して使用される。該方法は手動スプレーガン及び自動スプレーガンの両方に使用される。一般的に電圧は30ないし150キロボルトの範囲をわたる。十分に導電性である離型剤処方物は電荷を、流体を通して材料供給系に漏洩させる。これらの材料供給系は該系自体が帯電して来るように電場 (electrical ground) から隔離 (絶縁) されなければならない。安全性の理由から手動スプレーガンの電圧は通常には70キロボルト以下に制限され、そして装置は電流が安全基準を超えた時、自動的に電圧を遮断するように設計されている。一般的に手動スプレーガンに対しては、有用な電流の範囲は20マイクロアンペアと100マイクロアンペアとの間であり、かつ最適の結果は非常に低い電気伝導性、すなわち非常に高い電気抵抗性を有する離型剤処方物を使用して得られる。

この発明は流体吹き付け方法に特に関するものであって、この方法においては、離型剤と過臨界流体との流体吹き付け混合物を、基材に比較して高い電圧によって電荷する。好ましくは、基材を接地するが、しかし流体混合物又はスプレーとして反対側の標識に荷電させてもよい。この基材は流体混合物又はスプレーと同じ側の標識に荷電してもよい。しかし接地に関して一層低い電圧においてであるか、これは利点が少い。何故ならば、このもの



は、もし基材を反対側の標識に電氣的に接地するか、或は荷電したならば、その場合よりも、吹付けと基材との間に、より弱い電氣的な誘因力を生ずることになるからである。基材を電氣的に接地することは、最も安全な操作形態である。好ましくは、流体混合物及び（又は）流体スプレーを電場に比較して負（ネガティブ）に荷電させる。

離型剤-過臨界流体混合物及び（又は）スプレーを静電的に荷電させる方法は、その荷電方法が効率的である限り、本発明の実施にとっては臨界的ではない。流体混合物は基材及び電流に比較して高電圧を、

（1）スプレー・ガンによって、オリフィスを介して通過させるに先立って帯電した壁または内部電極と直接接触させることによって、

（2）流体がオリフィスから現れるにつれて、オリフィスの近く及びスプレーに隣接して配備された外部電極から放電することによって、或は

（3）オリフィスから離れて、スプレーが基材上に析出する以前に、帯電したグリッド（grids）または外部電極の列を介して、或はそれらの間に流体スプレーを通過させることによって、

施こすことにより電荷させることができる。上記方法

（1）及び（2）は、個々に、或は組み合わせることが好ましい。方法（2）が最も好ましい。上記荷電方法

（1）においては、スプレー・ガンは電氣的に絶縁していなければならない。高電圧と電流とを、電氣的に伝導して帯電される内部表面と直接接触させることによってガンの内側に流体混合物に供給する。これは、ガンの内側の流れコンディットの壁、または流れの中に拡がる内部電極、或はスプレーノズルを包含する帯電エレメントの組み合わせの一部であり得る。接触域は、ガンを介して流れるので、流体混合物に充分な電荷を伝えるのに充分に大きくなければならない。この内部荷電方法は、スプレーと干渉することがある外部電極をもたない利点がある。欠点は、流体混合物が充分に電氣的に絶縁しない場合に、漏電が流体混合物を介して、粉碎した供給物の補充タンクまたは供給物排出系に起ることがあるということである。この場合にはスプレーへの荷電の量が減少する。もし、漏電が余りに高い場合には、供給物補充タンク及び供給物排出系は電場から絶縁、すなわち、高電圧に荷電しなければならない。漏電は、流体の流れなしに、高電圧電力補給から電流の流れを測定することによって測定することができる。次に、スプレーを荷電する電流は、流体の流れている電流と、流体の流れていない電流との間の差異である。漏電は、荷電電流に比較して小さくすべきである。

上記、荷電方法（2）においては、流体スプレーはオリフィスから、またはオリフィスの付近から現れるから、流体スプレーを荷電する。スプレーガン及びスプレーノズルは、電氣的に絶縁していなければならない。電荷

は、スプレー・チップに近く、しかもスプレーに隣接する外部電極から供給する。高電圧の下では、電流はスプレーに放電される。好ましい電極はスプレーに隣接して配置した1個またはそれ以上の金属ワイヤーである。この電極は並列であるか、またはスプレーに垂直であるか、或はソケット（ポイントpoint）からの電流が流体スプレーに向けられているのが好ましいような中間的な任意の配向（方位）にしてもよい。電極はスプレーに充分接近して、好ましくは1cm以内に位置させて、スプレーの流れによって干渉されことなく、スプレーを効果的に荷電させなければならない。電極は鋭くポイントさせ、そして分起させ得る。平面のスプレートの場合には、1個またはそれ以上の電極を、電流がスプレーの面に放電されるように、平面スプレーの側に配備するのが好ましい。長円形のスプレーの場合には、1個またはそれ以上の電極を視野計の周りのスプレーに近接して配置する。電極はスプレーを効果的に荷電するように配置する。主たる電極とは異なる電圧にある、或は電氣的に接地されることのある1個またはそれ以上の補助的電極を使用して、主たる電極と吹付けとの間の電場と電流とを修正することができる。例えば、主たる荷電電極をスプレー・ファンの一方側に設け、そして接地絶縁した補助電極をスプレー・ファンの反対側に設ける。荷電方法

（2）は、荷電方法（1）よりも流体混合物を介しての漏電が少ないという利点がある。充分に伝導性である流体混合物は、電場から絶縁された供給物補給路及び供給物流路を有しなければならない。

上記荷電方法（3）においては、流体スプレーは、オリフィスから、はるかに離れて電氣的に荷電し、方法

（2）におけるよりも一層充分に分散させる。したがって、外部電極の大きな回路鋼が吹付けを効果的に荷電するために必要である。したがって、この方法は安全性が少く、また融通性が少い。また、電極とスプレーとの間の距離は、スプレーと干渉するのを回避するために大きくしなければならない。したがって、スプレーに供給した荷電は、多分低くすべきである。しかし、供給物流路を介しての漏電は除かれる。流体スプレーは、該スプレーが基材上に析出するに先立って、帯電したグリッドまたは外部電極の列を介して或はそれらの間を通過させる。スプレー粒子は電極から空气中に放電された電流からイオン衝撃によって荷電される。

本発明は約30ないし約150キロボルトの範囲の高電圧を使用することができる。高電圧は、流体スプレーに高い電荷を付与して基材に魅力を高めるのに好都合であるけれども、電圧レベルは、使用した荷電及びスプレー・ガンの型に安全でなければならない。安全性の理由により、手動式スプレー・ガンの電圧は70キロボルト以下に通常制限されており、そしてその装置は、電流が安全レベルを超えた場合に、電圧を自動的にさへぎるように設計されている。一般に、手動式スプレー・ガンの場合、



電流の有用な範囲は20及び200マイクロアンペアーの間であり、最適の結果は非常に低い電気伝導度、すなわち、非常に高い電気抵抗性を有する被覆処方物を用いた場合に得られる。遠隔的に使用される自動スプレーガンの場合、一層高い電圧及び電流が、手動式スプレーガンの場合よりも安全に使用され得る。したがって、電圧は70キロボルトを超えて150キロボルトまで使用でき、また電流は200マイクロアンペアーを超えることができる。

これらの静電荷電方法は、従来の静電吹付けにおける当業者に公知である。

過臨界的な二酸化炭素流体が、静電スプレーに対して良好な電氣的諸性質を有する絶縁溶媒であることが意外にも見出された。この流体スプレーは基材の周りに良好な静電覆い（ラップwrap）を与える。これによって、粒子は高度に荷電されて、電氣的荷電を持続することが実証される。

湿潤空気は乾燥空気よりも、より速やかに静電吹付けの電荷を失わせることがあり、それ故基材及びラップア라운드に対する静電引力は余り効果的でない。過臨界二酸化炭素流体希釈剤は湿潤環境に噴霧するのに有利である。なぜならば二酸化炭素は、それがスプレーから排出される際にスプレーの周囲の湿潤空気を置き換える傾向があるからである。このことはスプレーがその電荷をより長期にわたり保持することを助ける。静電吹付けを補助するために圧縮空気を使用する場合には、湿潤空気よりも乾燥空気が好ましい。

静電吹付けに対しては、基材は金属のような導電体であることが好ましい。しかし導電体又は半導電体ではない基材も吹き付けることができる。基材は予備処理して電気伝導性表面を生じさせることが好ましい。例えば基材を、その表面に導電性を与えるために特定の溶液中に浸漬することができる。

高電圧及び電流を生じさせる方法は本発明の実施に対して臨界的ではない。高電圧電源を慣用の静電吹付けにおけると同様にして使用することができる。電源は電流又は電圧のサージを防止する標準安全特徴（standard safety feature）を有すべきである。電源はスプレーガン中に組み入れることができる。その他の荷電方法を使用することもできる。

エアスプレー、エアレススプレー及び空気補助エアレススプレーのようなオリフィススプレー、加熱されたオリフィススプレー及び静電吹付けについての更に多くの情報を、下記のような塗装工業の一般的文献、及び吹付け装置の製造者によって発行された定期的刊行物から得ることができる。

a. Marten, C. R. 編。Technology of Paints Vainishes and Lacquers. 第36章。応用編。  
米国、ニューヨーク州ハンチントン市、Robert E. Krieg  
er Publishing Company発行。

b. Fair, James 著。1983年。Sprays. Grayson, M編。Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. 第3版、第21巻。

米国、ニューヨーク州、Wiley-Interscience。

c. Zinc, S. C. 著。Carting Process. Grayson, M編。Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. 第3版、第6巻。

米国、ニューヨーク州、Wiley-Interscience。

d. Long, G. E. 著。1978年（3月13日）

10 Spraying Theorey and Practice Chemical Engineering 73~77。

e. Technical Bulletin. Air Spray Manual. TD10-2R。

米国、イリノイ州フランクリンパーク、Binks Manufacturing Company発行。

f. Technical Bulletin. Compressed Air Spray Gun Principles. TD10-1R-4。米国、イリノイ州、フランクリンパーク。Binks Manufacturing Company発行。

g. Technical Bulletin. Airless Spray Manual. TD11-2R。米国、イリノイ州、フランクリンパーク。Binks Manufacturing Company発行。

h. Technical Bulletin. Airless Spraying. TD11-1R-2。米国、イリノイ州、フランクリンパーク。Binks Manufacturing Company発行。

i. Technical Bulletin. Electrostatic Spraying. TD17-1R。米国、イリノイ州、フランクリンパーク。Binks Manufacturing Company発行。

j. Technical Bulletin. Hot Spraying. TD42-1R-2。米国、イリノイ州、フランクリンパーク。Binks Manufacturing Company発行。

30 k. Technical Bulletin on air-assisted spraypainting system。米国、イリノイ州、アジソン市、Kremlin Incorporated発行。

米国特許第3,556,411号、同第3,647,147号、同第3,754,710号、同第4,097,007号及び同第4,346,849号各明細書は設計、製造方法及び噴霧流体における乱流を促進する方法を含めて、エアレススプレーに使用するための噴霧ノズル及び噴霧先端を開示している。米国特許第3,659,987号明細書はエアレススプレーに対する噴霧ノズル及び静電気の使用を開示している。米国特許第3,907,202号及び同第4,055,300号各明細書は空気補助エアレススプレーに対する噴霧ノズル及び静電気の使用を開示している。これらの特許明細書のいずれもが離型剤処方物を吹き付けるための希釈剤として過臨界流体を使用していない。

第1図において離型剤処方物を吹き付けるための過臨界二酸化炭素バッチ装置の概略図を示す。エダクター（eductor）管出口3、バルブ5及び圧力計7を設けた液体二酸化炭素（絶乾級、bone-drygrade）筒（又は任意のその他のCO<sub>2</sub>源）1がCO<sub>2</sub>をバルブ9,17,23及び25と管19,21,27及び29とを経由して供給槽31に供給する。バルブ2

8を閉じてCO<sub>2</sub>を槽31に供給する。供給槽31は槽31におけるCO<sub>2</sub>の量を監視するためにフレーム33により重量計35上に支持される。槽31には退出管39が設けられ、槽31における圧力は圧力ゲージ41、圧力リリーフバルブ43及びバルブ37によって制御される。槽31におけるCO<sub>2</sub>の圧力が所望値に達した時バルブ25もしくはバルブ17又はそれらの両方を閉じることによって筒1からの供給物を遮断する。CO<sub>2</sub>が、バルブ28を開くことにより管路29を経由し、管路45、バルブ47及びポンプ49を通して系に供給される。ポンプ49はHaskel（商標）の空気駆動ピストンポンプ（Haskel Incorporated Engineered Products Division, 100E Graham Place, Burbank, CA91502）であることができる。ポンプ49の目的はバルブ53及び57ならびに管路51及び55を通して容器59内への所望の供給速度を保つためである。容器59はCO<sub>2</sub>と離型剤とを混合するための高圧のかくはん機及びジャケット付のタンクである。この特別の実施態様において容器59は101の容量を有する。容器59にはかくはん手段61、熱電対62及び64ならびにバルブ69に取りつけられた仕込みロート71が設けられている。容器59の底部にはバルブを取りつけた取出管路63とバルブ65を経由して容器59に接続する熱管理されたスプレー接続管路67とがある。管路67は過臨界二酸化炭素流体についての必要な過臨界温度を維持するために電氣的に加熱することができる。容器59は取出し排気管路81に接続するバルブ79に接続する排気管路77を有する。容器59内の圧力は圧力ゲージ75により監視され、圧力リリーフバルブ73により管理される。

過臨界流体-離型剤混合物は、熱電対83と管路67の出発点における熱電対（図示省略）とを備えた加熱管路67を経由してスプレーガン85に供給される。スプレーガンの選択は厳密に臨界的ではない。細線を描く芸術家のスプレーガンから本発明の範囲に包含される典型的な工業的用途に対して広いスプレーを生ずるスプレーガンに至るまでの範囲にわたり、広範囲の種々のスプレーガンを使用することができる。離型剤のスプレー87は剥離表面89の方に向けられている。二酸化炭素は混合物がスプレーノズルから放出されるにつれてスプレーから分離し、次いで放出されたCO<sub>2</sub>はCO<sub>2</sub>回収系又は大気のいずれかに排気される。

第2図において剥離表面上に離型剤処方物を吹き付けるための連続方法及び装置を概略的に示す。液体二酸化炭素（絶乾級）筒90はCO<sub>2</sub>を管路91を経由してポンプ92に供給する。CO<sub>2</sub>は典型的にはほぼ周囲温度において供給される。ポンプ92においてCO<sub>2</sub>は約1200psiのような過臨界圧力にされる。加圧されたCO<sub>2</sub>は管路93を通して熱交換器94に通される。熱交換器94内において形成された過臨界CO<sub>2</sub>は管路95及び圧力リリーフバルブ96を経て混合室97に通される。混合室97には静的ミキサー（図示省略）を使用する衝突多岐管（impingement manifold）が入っている。離型剤は室97における過臨界CO<sub>2</sub>と混合さ

せるために、離型剤と、もし使用するならば溶剤とをロート101を経由して、かくはん機99を備えた混合槽98に添加することによって製造される。離型剤がワックスであるならば混合槽98はワックスと溶剤との混合物を流体状態とするために加熱ジャケット付である。流体離型剤混合物はヒートトレースされた（heat traced）管路103を通してポンプ105を使用して槽98から取り出される。管路107はワックス溶剤混合物の必要な粘度を維持するために電氣的に加熱することができる。流体混合物はポンプ105からヒートトレースされた管路107を経由してバルブ109に通される。効果的な温度制御のために管路111を通して流体混合物の再循環を行う。流体混合物の一部を管路113を経て混合室97に通し、そこで過臨界二酸化炭素流体中に溶解、懸濁又は分散させる。離型剤を含有する過臨界流体混合物は室97から管路115を経由し、開放バルブ117を通り管路119に運ばれ、次いで高圧容器121に運ばれる。高圧容器121にはバルブ139に接続する排気管路135が取り付けられている。容器121における圧力はリリーフバルブ141により制御される。

離型剤-溶剤混合物と過臨界CO<sub>2</sub>との過臨界混合物をかくはん機125を有する貯蔵容器121に供給し、次いで過臨界流体-離型剤混合物の混合物を加熱管路129を経由し、バルブ127を通してスプレーガン131に供給し、次いで133を剥離表面に吹き付ける。

第3図において、基板上に電子回路を描いた離型剤処方物の微細なパターンを吹き付けた配線板の透視図を示す。特に、慣用の複合材料製の配線板100には、上面に離型剤処方物108が吹き付けられる幾何学模様102が広げられている。離型剤処方物108は技術者のエアレススプレーガン106から噴出する繊維に焦点を合わせたスプレーである。該スプレーガンには過臨界流体-離型剤混合物が、第1図及び第2図に示されるものと類似の加圧系108及び加熱管路110を経由して供給される。スプレーガンはロボットの制御され、あるいは手動により制御されて模様102内における離型剤処方物の析出を行うことができる。基板面の残りの部分104はマスキングコーティングのために残してある。第4図は第3図の離型剤処理した配線板100の、被覆材料122の入った容器120中への浸漬被覆を示す。配線板100を被覆122に浸漬後、該配線板は必要に応じて被覆を乾燥又は硬化する処理をし、次いで該被覆された配線板100を第5図に示す手順にしたがってふき取ることができる。

第5図は上記第3図及び第4図において特徴づけられる処理に供された配線板の剥離表面における被覆を除去するためのふき取り手順の透視図である。第5図において、上面に被覆134を有する配線板100を、配線板100の表面上をローラ132を回転させることによるおだやかなふき取り又は摩擦に供する。第5図において反時計方向に回転するローラ132は、離型剤処方物が施こされた模様102上に配置される被覆134の部分をおだやかにふき取

る軟剛毛を円筒面上に有する。その結果、配線板表面の残りの被覆部分は132のような区画である。この操作は模様102を、それが離型剤処方物を含有しなくなるまで清浄化し、次いで該模様の回路を印刷することによって反復することができる。この手順はプリント配線を行うために使用される被覆手順を受け入れない被覆を使用することにより極めて効果であることができる。この同一技術を、多くの異なった種類の物の被覆を調節するために使用することができる。例えば該技術を、結局は別の部分に溶接されるべき部分を浸漬被覆するのに使用することができる。溶接を行うための部位への離型剤の塗布、次いで該部分の浸漬被覆、次いで剥離表面上の被覆を剥離するため該部分のふき取りにより被覆を有しない溶接面が得られる。この方法において、該部分は、該部分が最初に溶接され、次いで該溶接された部分が集散的に浸漬被覆される場合に可能であったよりもより一層広範に被覆されることができる。

第6図は本発明の範囲を実証する。第6図において離型剤処方物スプレー144がベーキング容器140の内部を均一に被覆するように、スプレーガン142を経由して容器140の内部を被覆する。この手順は内部を離型剤処方物により吹き流す、ロボット的に制御されるスプレーガンのような自動化手順を受入れ易い。その結果、離型剤の塗布を組立て系列の一部として行うことができる。離型剤処方物は過臨界流体中に溶解した植物性ショートニングであることができる。過臨界二酸化炭素は操作温度において離型剤に対して不活性であるのでこの目的に対して好ましい過臨界流体である。

本発明の好ましい目的は離型剤処方物中における、ポリウレタンフォーム用溶媒として過臨界流体、例えば過臨界二酸化炭素の使用を実証することである。本発明以前においてはポリウレタンフォームに対する離型剤処方物は炭化水素溶媒をベースとするもの、及び水をベースとするものの2種であった。水をベースとする組成物は離型を行うに当って炭化水素溶媒をベースとする組成物ほどには効果的でなかった。炭化水素溶媒をベースとする処方物は典型的には炭化水素溶媒、例えばナフサ中に溶解又は分散するワックスを含有する。これらの炭化水素をベースとする組成物を使用する態様は液体処方物を加熱された型表面に吹き付けることである。炭化水素は型表面と接触すると直ちに型表面上のワックスの被覆の背後から離れて蒸発する。そのようにして析出したワックスの層はウレタンフォームを、該ウレタンフォームの完全性を損うことなく、しかも適度なスキン特性をもたせて剥離する。本発明方法は炭化水素の使用を最小化した、ポリウレタンフォームの効果的な離型を提供する。下記の実施例において、ポリウレタンフォームの離型を行うに当っての本発明の利点を更に例証する。該実施例は全く例示的なものであって本発明の範囲を限定するものではない。

#### 実施例1

本実施例はパッチ法における過臨界離型剤の塗布方法の実例を例証する。この目的のために第1図に示される吹付け装置を使用した。

離型剤化合物3, 178gと二酸化炭素3, 904gとから離型剤処方物を調製した。該離型化合物は融点範囲88° ~ 100°Cを有する微結晶パラフィンワックス273gと沸点範囲150° ~ 190°Cを有する炭化水素溶媒2, 905gとを含有した。離型組成物の全重量は7, 082gであり、その中、二酸化炭素は55.1重量%、炭化水素は41.0重量%であり、ワックスは3.9重量%であった。

この組成物は下記のようにして製造した。

101の高圧容器59を、高圧二酸化炭素シリンダー1からの二酸化炭素で洗浄した。101容器を周囲温度及び周囲圧力とし、離型剤化合物を仕込みポート71を通して容器に仕込んだ。容器59を大気から密閉し、ハスケル (Haskel) ポンプ49を使用してCO<sub>2</sub>供給槽31を経由し、二酸化炭素を該容器に仕込んだ。次いで101容器59をポンプから離した。容器59内の圧力は850psigであり、温度は20°Cであった。次いでスプレーガン85への管路67を開き、圧力を700psigに下げた。スプレーガン85は60°のファンの幅を有し、スプレーの先端に13ミルのオリフィスを有するグラコ (Graco、商標) エアレススプレーガンである。該容器の内容物を38°Cに加熱し、管路67の内容物を37°Cと40°Cとの間の温度に維持した。容器59の圧力は2, 400psigであった。次いで容器59の内容物を高温 (93°C) の実験室用型の内部成形面上に4秒間吹き付けた。生成されたスプレーは非常に微細で、かつ霧状であった。この離型組成物を吹き付ける前に高温型の表面をふき取って従前の使用からの残留ワックスについて清浄化した。低含水量 (全ポリオール100重量部当り約3.3重量部) の典型的HR (高レジリエンス) ウレタン成形フォーム処方物を成形温度65°Cにおいて型内に注ぎ、次いで型を密封した。この処方物に対する慣用の成形品取出し (de-mold) 時間 (この時間3分間) の終りに蓋を開けた。ポリウレタンフォームが型から容易に、しかも清浄に離されることがわかった。該フォームは、この処方物に特徴的な良好かつ平滑な表面を有した。

#### 実施例2

前記実施例1に記載のものと同一の吹付け装置、離型組成物、型、及びウレタンフォーム処方物を使用した。容器59の内容物は吹付け前に圧力2, 050psig、温度34°Cであった。スプレーガンに導くフレキシブルホース67は容器59の末端において40°Cであり、スプレーガン85の末端において45°Cであった。次いで容器59の内容物を、温度93°Cにおける成形面上に4秒間にわたり吹き付けた。離型組成物を施す前に高温型の表面を清拭して、すべての残留ワックスを除去した。フォーム処方物を65°Cにおける型に注入し、型を密封した。フォームを型から取り出した時、フォームは容易かつ清浄に離型した。フォー

ムはこの処方物に対して特徴的な良好かつ平滑な表面を有した。

#### 実施例3

前記実施例1と同一の吹付け装置、離型組成物、型及びウレタンフォーム処方物を使用した。容器59の内容物は吹付け前において圧力950psig、温度33℃であった。フレキシブルホース67は容器59の末端において40℃であり、スプレーガン85の末端において29℃であった。容器の内容物を、残留ワックスについて清浄化した成形面上に4秒間にわたり吹き付けた。成型面は93℃の温度であった。スプレーは前記実施例1及び2におけるよりも、より粗大であった。表面の温度が63℃である型内にフォーム処方物を注入し、次いで型を密封した。フォームを型から取り出した時、該フォームは容易かつ清浄に離型した。該フォームは、この処方物に特徴的な、良好かつ平滑な表面を有した。

#### 実施例4

実施例1と同一の型及びウレタンフォーム組成物を使用した。型を93℃に加熱し、上記のようにして残留ワックスについて清拭した。成形面上には離型組成物を吹き付けなかった。フォーム処方物を63℃の温度における型内に注入し、型を密封した。フォームを型から取り出した時、フォームは型に粘着し、そして引裂き離れた。

#### 実施例5

前記実施例1と同一の型及びウレタンフォームを使用した。型を93℃に加熱し、残留ワックスは存在しなかった。二酸化炭素のみを成形面上に吹き付けた。フォーム処方物を65℃の温度における型内に注入し、型を密封した。フォームを型から取り出した時、該フォームは型に粘着し、引裂き離れた。

#### 実施例6

前記実施例1と同一の吹付け装置、型、及びウレタンフォーム処方物を使用した。離型処方物をハイソリッド離型化合物454g及び二酸化炭素3,632gから調製した。該ハイソリッド離型化合物は上記実施例1において特徴づけられたワックス77.2gと前記実施例1において特徴づけられた炭化水素溶媒376.8gとを含有した。この離型組成物の全重量は4,086gであり、そのうち二酸化炭素は88.9重量%であり、炭化水素溶媒は9.2重量%であり、そしてワックスは1.9重量%であった。

組成物を前記実施例1に記載のようにして周囲温度において調製した。次いで離型組成物が圧力1350psig、温度52℃であるように、該組成物の入った容器59を加熱した。次いで該内容を、すべての残留ワックスについて清拭した高温（93℃）型の表面上に4秒間吹き付けた。前記実施例1に記載のウレタンフォーム処方物を65℃の温度における型内に注入し、型を密封した。フォームを型から取り出した時、該フォームは容易かつ清浄に離型し、この処方物に特徴的な良好かつ平滑な表面を有した。

#### 実施例7

前記実施例1と同一の吹付け装置及び型を使用した。前記実施例6に記載のハイソリッド離型化合物227gと二酸化炭素4,540gとから離型処方物を調製した。この離型組成物の全重量は4,767gであり、そのうち95.2重量%が二酸化炭素であり、4.0重量%が炭化水素溶媒であり、そして0.8重量%がワックスであった。

前記実施例1に記載のようにして離型組成物を周囲温度において調製した。次いで温度が50℃であり、圧力が1,500psigであるように容器59を加熱した。次いで容器59の内容物を、すべての残留ワックスについて清拭した高温型（85℃）の表面上に4秒間にわたって吹き付けた。前記実施例1に記載のウレタンフォーム処方物を65℃における型内に注入し、次いで型を密封した。フォームを型から取り出した時、該フォームは容易かつ清浄に離型し、しかもこの処方物に特徴的な、良好かつ平滑な表面を有した。

#### 実施例8

実施例7に記載と同一の吹付け装置及び離型処方物を使用した。また慣用のエアガン（Speedaire）と、過臨界二酸化炭素を含有せず、固体（融点範囲88°～100℃を有する微結晶パラフィンワックスと沸点範囲150°～190℃を有する炭化水素溶媒との混合物）8.6重量%を含有する離型組成物とを使用した。

慣用のエアガンを使用して離型化合物組成物を12個の異なる容器に吹き付けた。各容器内を4秒間にわたり吹き付けた。容器1個当り析出した固体の平均量は4.18gであり、標準偏差は1.72であった。これは各吹付け中に放出される炭化水素の平均44.4gに相当する。

前記実施例7に記載の吹付け装置及び離型処方物（固体0.8重量%、炭化水素4.0重量%、二酸化炭素95.2重量%）を使用して12個の異なる容器内に吹き付けた。各容器内に4秒間吹き付けた。容器1個当り析出した固体の平均量は0.45gであり標準偏差は0.16であった。これは各吹付け中に放出した炭化水素の平均2.20gに相当する。この平均量は、慣用のエアガン及び離型化合物組成物を使用する吹付け中に放出される炭化水素の平均量5.0%を表わす。それ故、前記実施例7において使用される離型処方物の使用によって、炭化水素放出における平均95.0%の減少が達成された。

#### 実施例9

前記実施例7に記載のものと同一の吹付け装置、離型組成物、及び型を使用した。該離型組成物は、それが高温（87℃）型の表面上に吹き付けられた時、温度50℃及び圧力1,350psigであった。中間含水量（全ポリオール100重量部当り水約5.5重量部）のウレタンフォーム処方物を65℃の温度における型内に注入し、型を密封した。フォームを型から取り出した時、該フォームは容易かつ清浄に離型し、しかもこの処方物に特徴的な良好かつ平滑な表面を有した。

## 実施例10

前記実施例9に記載のものと同一の吹付け装置、離型組成物及び型を使用した。該離型組成物は高温（87℃）型の表面上に吹き付けられた時、温度46℃及び圧力1,275psigであった。高含水量（全ポリオール100重量部当り水約6.5重量部）ポリウレタンフォーム処方物を温度60℃における型内に注入し、型を密封した。フォームを型から取り出した時、該フォームは容易かつ清浄に離型し、しかもこの処方物に特徴的な良好かつ平滑な表面を有した。

## 実施例11

前記実施例7に記載のものと同一の吹付け装置、離型組成物、ウレタンフォーム処方物及び型を使用した。該離型組成物を高温（85℃）成形面上に温度43℃、圧力1,100psigにおいて吹き付けた。ウレタンフォーム処方物を型内に注入し、型を密封した。フォームを型から取り出した時、該フォームは容易かつ清浄に離型され、フォームの表面はこの処方物に特徴的な良好かつ平滑な表面を有した。

## 実施例12

前記実施例7に記載のものと同一の吹付け装置、離型組成物、ウレタンフォーム処方物及び型を使用した。該離型組成物を高温（87℃）成形面上に温度43℃、圧力1,000psigにおいて吹き付けた。該フォーム処方物を型内に注入し、型を密封した。該フォームを型から取り出した時該フォームは容易かつ清浄に離型され、フォームはこの処方物に特徴的な良好かつ平滑な表面を有した。

## 実施例13

前記実施例7に記載のものと同一の吹付け装置、離型組成物、ウレタンフォーム処方物及び型を使用した。該離型組成物を高温（87℃）成形面上に温度41℃及び圧力800psigにおいて吹き付けた。該フォーム処方物を型内に注入し、次いで型を密封した。フォームを型から取り出した時、該フォームは容易かつ清浄に離型され、しかもこの処方物に特徴的な良好かつ平滑な表面を有した。

## 実施例14

前記実施例1に記載のものと同一の吹付け装置、ウレタンフォーム処方物及び型を使用した。該離型処方物は微結晶パラフィンワックス22.8g、脂肪酸炭化水素68.2g、及び二酸化炭素4,540gから製造した。該ワックス及び炭化水素を前記実施例1に記載のようにして容器59に仕込んだ。この離型組成物の全重量は4,631gであり、0.5重量%がワックスであり、1.5重量%が炭化水素であり、そして98.0重量%が二酸化炭素であった。

該離型組成物を、残留ワックスについて清浄化した高温（87℃）型上に51℃の温度及び1,450psigの圧力のもとに吹き付けた。ウレタンフォーム組成物を該型内に65℃の温度において注入し、次いで該型を密封した。フォームを型から取り出した時、該フォームは容易かつ清浄に離型され、しかもこの処方物に特徴的な良好かつ平滑な

表面を有した。

## 実施例15

前記実施例14に記載のものと同一のウレタンフォーム処方物及び型を使用した。残留ワックスについて清浄化した型には離型組成物を施さなかった。該ウレタンフォーム処方物を型内に65℃の温度において注入し、次いで型を密封した。型を開いた時、フォームは離型せず、引裂き離れた。

以下に、本発明の要点を総括して示す。

- 10 1. (i) 離型剤と過臨界流体との溶液、懸濁液又は分散液を含有する離型剤処方物から得られる離型剤により固体表面領域を吹付け被覆することにより剥離表面を形成する工程；  
(ii) 該離型表面上に材料塊を析出させる工程；及び  
(iii) 該材料塊又は該材料塊から誘導される生成物を剥離表面から分離する工程；  
を包含して成る方法。
- 20 2. (i) 離型剤と、高圧帯域からオリフィスを通してオリフィスの外側の低圧帯域に離型剤から蒸発して、固体表面の予め定めた領域上に析出する離型剤粒子のスプレーを形成する過臨界流体との溶液、懸濁液又は分散液から得られる離型剤を吹き付け被覆することによって剥離表面を生じさせ、(ii) 離型剤を含有する剥離表面上に材料塊を析出させ、次いで (iii) 離型剤により被覆されている上記表面から材料塊又は該材料塊から誘導される生成物を分離することを包含して成る方法。
3. 予め定めた領域上における離型剤の析出が、該予め定めた領域を被覆する実質的に均一な皮膜である要点2記載の方法。
- 30 4. 材料塊がプラスチック、樹脂、エラストマー、食品調理品及び保護被覆の1種を包含する要点1記載の方法。
5. 析出された材料塊が硬化性材料である要点1記載の方法。
6. 吹付け被覆が、予め定めた表面領域上の離型剤の薄層の均一な析出を包含する要点1記載の方法。
7. 予め定めた領域からの離型剤の移動が回避される要点6記載の方法。
8. その後に施される材料中への離型剤の移動が回避される要点1記載の方法。
- 40 9. 剥離表面から分離された、材料塊又は該材料塊から誘導される生成物が、離型剤との相互作用から誘導される表面欠陥を実質的に有せずに得られる要点1記載の方法。
10. 析出 (ii) が領域を被覆することによって行われ、そして被覆の分離 (iii) が被覆された表面を被覆が除去されるまでブラシがけすることによって行われる要点1記載の方法。
11. 成形物品を形成するための熱硬化性樹脂及び熱可塑性樹脂の成形であって、熱硬化性樹脂及び熱可塑性樹脂が成形される型の内部成形面に、離型剤と吹き付けられ
- 50

た離型剤から蒸発する過臨界流体とより成る溶液、懸濁液又は分散液から得られる離型剤を吹き付け、次いで熱硬化性樹脂又は熱可塑性樹脂を型に供給して内部成形面と接触させ、かつその中で成形させて型により与えられる形状とし、次いで該成形された物品を型から取り出す、前記成形を包含する要点1記載の方法。

12. 過臨界流体が二酸化炭素である要点1記載の方法。
13. 過臨界流体が二酸化炭素である要点2記載の方法。
14. 過臨界流体が二酸化炭素である要点3記載の方法。
15. 過臨界流体が二酸化炭素である要点4記載の方法。
16. 過臨界流体が二酸化炭素である要点5記載の方法。
17. 過臨界流体が二酸化炭素である要点6記載の方法。
18. 過臨界流体が二酸化炭素である要点7記載の方法。
19. 過臨界流体が二酸化炭素である要点8記載の方法。
20. 過臨界流体が二酸化炭素である要点9記載の方法。
21. 過臨界流体が二酸化炭素である要点10記載の方法。
22. 過臨界流体が二酸化炭素である要点12記載の方法。
23. 処方物が、少量の離型剤用活性溶媒を含有する要点12記載の方法。
24. 処方物が少量の離型剤用活性溶媒を含有する要点13記載の方法。
25. 処方物が少量の離型剤用活性溶媒を含有する要点14記載の方法。
26. 処方物が少量の離型剤用活性溶媒を含有する要点15記載の方法。
27. 処方物が少量の離型剤用活性溶媒を含有する要点16記載の方法。
28. 処方物が少量の離型剤用活性溶媒を含有する要点17記載の方法。
29. 処方物が少量の離型剤用活性溶媒を含有する要点18記載の方法。
30. 処方物が少量の離型剤用活性溶媒を含有する要点19記載の方法。
31. 処方物が少量の離型剤用活性溶媒を含有する要点20記載の方法。
32. 処方物が少量の離型剤用活性溶媒を含有する要点21記載の方法。
33. 処方物が少量の離型剤用活性溶媒を含有する要点22記載の方法。
34. a. 密閉系において流体混合物を形成する工程であつて、ここに前記流体混合物は：
  - i. 成形面上に薄層又は被覆を形成することのできる少なくとも1種の離型剤、
  - ii. 少なくとも1種の過臨界流体、及び
  - iii. 随意的に、離型剤を溶解、懸濁又は分散させ得る活性溶媒（類）の少量、
 を包含する、前記工程；
- b. 前記流体混合物を成形面上に吹き付けて該成形面上に離型剤の薄層を形成させる工程；
- c. 上面に離型剤の薄層を有する成形面に成形組成物を導

入し、型内の組成物を成形して成形生成物を形成する工程；及び

d. 成形生成物を型から分離する工程；

を包含して成る方法。

35. 成型を、反応射出成型（RIM）、射出成型、圧縮成型、バルク成型、トランスファー成型、流し込み成型、スピン流し込み成型、注型、真空成型、吹込成型、カレンダー成型、積層、フォームの成型、及び回転成型の1種により行う要点34記載の方法。

- 10 36. a. 密閉系において流体混合物を形成し、ここに前記流体混合物は：
  - i. 成形面上に層を形成することのできる、少なくとも1種のワックス化合物、
  - ii. 少なくとも1種の過臨界流体、及び
  - iii. 随意的に、ワックス化合物を溶解、懸濁又は分散させることのできる活性溶媒（類）の少量、
 を包含するものとし；
- b. 前記流体混合物を成形面上に吹き付けて該成形面上に薄いワックス層を形成し；
- 20 c. 上面に離型剤の薄いワックス層を有する成形面に成形組成物を導入し、該組成物を成形して成形生成物を形成し；次いで
- d. 成形生成物を型から分離する；
- ことを包含して成る成形方法。
37. a. 密閉系において流体混合物を形成し、ここに前記流体混合物は：
  - i. 成形面上に層を形成することのできる、少なくとも1種のワックス化合物、
  - ii. 少なくとも1種の過臨界流体、及び
  - 30 iii. 随意的にワックス化合物を溶解、懸濁又は分散させることのできる活性溶媒（類）の少量、
 を包含するものとし；
- b. 前記流体混合物を、静電的手段により成形面上に吹き付けて、該成形面上に薄いワックス層を形成させ；
- c. 上面に離型剤の薄いワックス層を有する成形面に成形組成物を導入し、該組成物を成形して成形生成物を形成し；次いで
- d. 成形生成物を型から分離する；
- ことを包含して成る成形方法。
- 40 38. 成形組成物がポリウレタンを生成する組成物を包含する要点36記載の方法。
39. 成形組成物がポリウレタンを生成する組成物を包含する要点37記載の方法。
40. ポリウレタンがポリウレタン樹脂である要点38記載の方法。
41. ポリウレタンがポリウレタン樹脂である要点39記載の方法。
42. ポリウレタンがポリウレタンフォームである要点40記載の方法。
- 50 43. ポリウレタンがポリウレタンフォームである要点41



記載の方法。

44. 型内で活性水素化合物とイソシアネート化合物との重合を行って型に一致する成形物品を形成する、型の調製方法であって、この場合、前記重合に先立って：

a. 密閉系において：

i. 成形面上に層を形成することのできる少なくとも1種のワックス化合物、

ii. 少なくとも1種の過臨界流体、及び

iii. 随意的に、ワックス化合物を溶解、懸濁又は分散させることのできる活性溶媒（類）の少量、を包含する流体混合物を形成させ；次いで

b. 前記流体混合物を成形面上に吹き付けて該成形面上にワックス層を形成する、

ことを包含して成る方法によって型を調製する前記方法。

45. ワックス層を有する成形面上にポリウレタンフォームを生成させる要点44記載の方法。

46. a. 過臨界流体を生成させるための密閉容器手段、

b. 離型剤の粘度を減少させるための手段、

c. 離型剤と過臨界流体とを合体させ、該過臨界流体を過臨界流体状態に維持するための手段、及び

d. 過臨界状態の該合体物を剥離表面に吹き付けるための手段、及び

e. 上面に離型剤を析出させる剥離表面、を包含して成る、離型剤を含有する過臨界流体混合物の＊

＊析出のための装置。

47. 噴霧前に吹付け組成物を加熱する要点2記載の方法。

48. 最低吹付け温度が約31℃であり、最高温度が液体混合物における成分の熱安定性によって定められる要点47記載の方法。

49. 吹付け温度が35℃と90℃との間である要点48記載の方法。

50. 吹付け温度が45℃と75℃との間である要点49記載の方法。

10

【図面の簡単な説明】

第1図は本発明において使用することのできる吹付け装置の概略図である。

第2図は本発明において使用することのできる、もう一つの吹付け装置の概略図である。

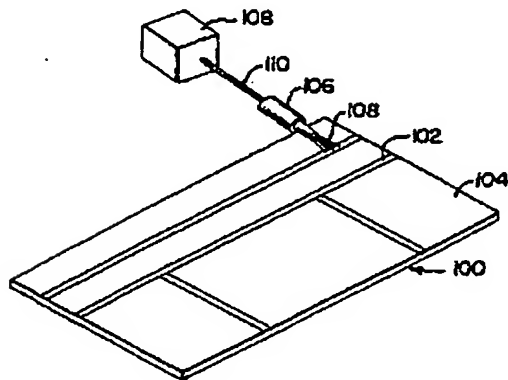
第3図は基板上に電子回路を描く、離型剤処方物の微細なパターンを吹き付けた配線板の透視図である。

第4図は本発明方法を使用する浸漬操作のセグメント横断面側面図である。

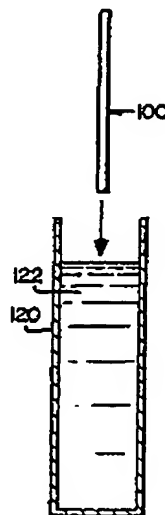
第5図は上記第3図及び第4図において特徴づけられる処理に供された配線板の剥離表面における被覆を除去するためのふき取り手順の透視図である。

第6図は食物調理品を添加するに先立っての、焼鍋 (baking pan) における、本発明による離型剤の吹付けを示す透視図である。

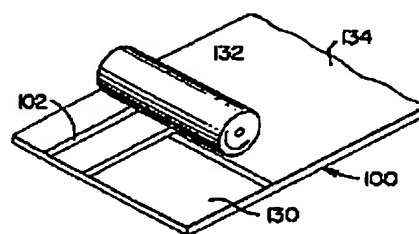
【第3図】



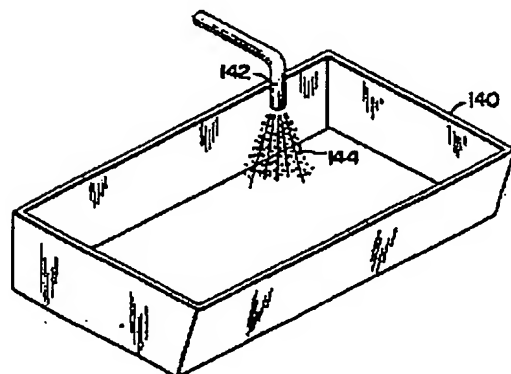
【第4図】



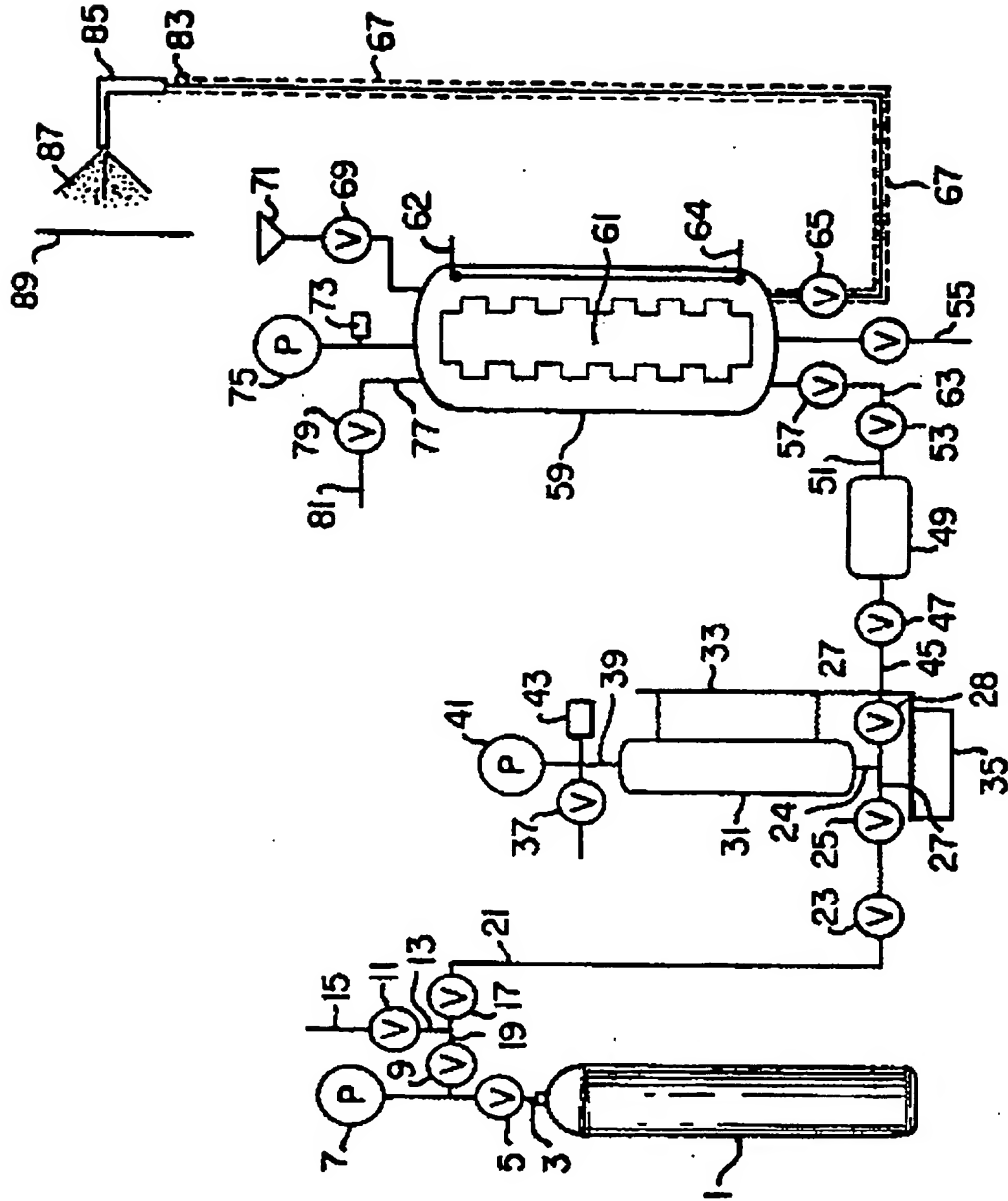
【第5図】



【第6図】



【第1図】



(72)発明者 ユージン・ローレンス・ジャレット  
アメリカ合衆国、ウェスト・バージニア  
州、25177 セント・アルバンス、リバー  
ベンド・ブルーバード 115番

(72)発明者 ケネス、アンドリュー、ニールセン  
アメリカ合衆国、ウエスト、バージニア  
州、25303 チャールストン、ストラトフ  
ォード・プレイス 108番

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**